

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE



In application of:

Ono MICHIO et al.

Appln. No.: 09/765,368

Group Art Unit: 1741

Confirmation No.: 8600

Examiner: Not yet assigned

Filed: January 22, 2001

For: POLYMERIZABLE MOLTEN SALT MONOMER, ELECTROLYTE COMPOSITION  
AND ELECTROCHEMICAL CELL

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to  
priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to  
acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

Mark Boland  
Registration No. 32,197

SUGHRUE, MION, ZINN,  
MACPEAK & SEAS, PLLC  
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.  
Washington, D.C. 20037-3213  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: Japan 2000-013048

Date: May 24, 2001

RECEIVED  
MAY 29 2001  
TC 1700 MAIL ROOM



日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 1月21日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-013048

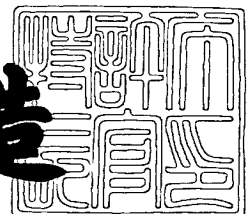
出 願 人  
Applicant (s):

富士写真フイルム株式会社

2001年 4月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



RECEIVED  
MAY 29 2001  
TC 1700 MAIL ROOM

出証番号 出証特2001-3027380

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P-34003  
【提出日】 平成12年 1月21日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C07D213/00  
C07D233/00  
H01M 10/40  
H01L 31/04

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 小野 三千夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 千 昌一

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100073874

【弁理士】

【氏名又は名称】 萩野 平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100093573

【弁理士】

【氏名又は名称】 添田 全一

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008763

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9723355

【プルーフの要否】 要

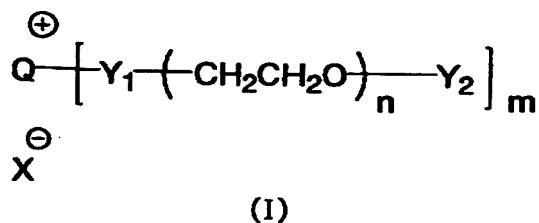
【書類名】 明細書

【発明の名称】 重合性溶融塩モノマー、電解質組成物および電気化学電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I) で表される重合性溶融塩モノマー。

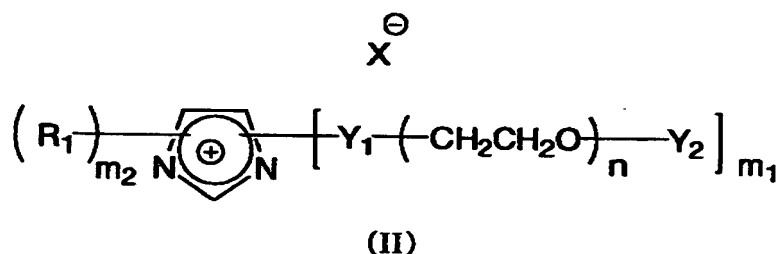
【化1】



〔一般式 (I) 中、Q はカチオンを形成しうる窒素原子を含んだ芳香族複素環原子団を表わし、Y<sub>1</sub> は2価の連結基または結合手を表わし、Y<sub>2</sub> は置換または無置換のアルキル基を表わし、n は2から20の整数を表わし、m は2以上の整数を表わし、X<sup>-</sup> はアニオンを表わす。複数のY<sub>1</sub> は同じであっても異なってもよく、複数のY<sub>2</sub> は同じであっても異なってもよい。ただし、少なくとも一つのY<sub>2</sub> には重合性基が置換する。式 (I) の化合物はQ またはY<sub>2</sub> で連結した、2 から4 量体であってもよい。〕

【請求項2】 一般式 (I) が一般式 (II) で表されることを特徴とする請求項1 に記載の重合性溶融塩モノマー。

【化2】

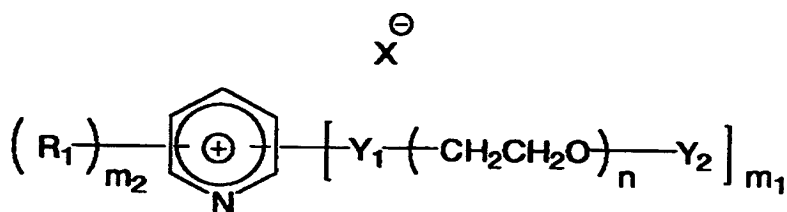


〔式 (II) 中、Y<sub>1</sub> は2価の連結基または結合手を表わし、Y<sub>2</sub> は置換または無置換のアルキル基を表わし、R<sub>1</sub> は置換基を表わし、n は2から20の整数を表わし、m<sub>1</sub> は2から5の整数を表わし、m<sub>2</sub> は0から(5-m<sub>1</sub>)の整数を表わし、X<sup>-</sup> はアニオンを表わす。複数のY<sub>1</sub> は同じであっても異なってもよく、複

数の  $Y_2$  は同じであっても異なってもよい。ただし、少なくとも一つの  $Y_2$  には重合性基が置換する。式 (I) の化合物は  $R_1$  または  $Y_2$  で連結した、2 から 4 量体であってもよい。]

【請求項 3】 一般式 (I) が一般式 (III) で表されることを特徴とする請求項 1 に記載の重合性溶融塩モノマー。

【化 3】



(III)

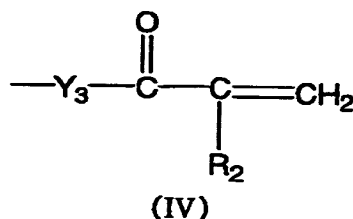
[式 (III) 中、 $Y_1$  は 2 価の連結基または結合手を表わし、 $Y_2$  は置換または無置換のアルキル基を表わし、 $R_1$  は置換基を表わし、 $n$  は 2 から 20 の整数を表わし、 $m_1$  は 2 から 6 の整数を表わし、 $m_2$  は 0 から  $(6 - m_1)$  の整数を表わし、 $X^-$  はアニオンを表わす。複数の  $Y_1$  は同じであっても異なってもよく、複数の  $Y_2$  は同じであっても異なってもよい。ただし、少なくとも一つの  $Y_2$  には重合性基が置換する。式 (I) の化合物は  $R_1$  または  $Y_2$  で連結した、2 から 4 量体であってもよい。]

【請求項 4】 前記重合性基がエチレン性不飽和基であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の重合性溶融塩モノマー。

【請求項 5】 前記重合性基がアクリロイル基、メタクリロイル基およびスチリル基から選ばれる基を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の重合性溶融塩モノマー。

【請求項 6】 前記重合性基が式 (IV) で表わされることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の重合性溶融塩モノマー。

【化 4】



〔式 (I V) 中、 $R_2$  は水素原子またはアルキル基を表わし、 $-Y_3-$  は  $-O-$ 、 $-N(R_3)-$  または単結合を表わし、 $R_3$  は水素原子またはアルキル基を表わす。〕

【請求項 7】 一般式 (I) ~ (III) の  $X^-$  がハロゲンアニオン、イミドアニオン、またはホウ素 (B)、リン (P) およびイオウ (S) から選ばれる少なくとも 1 種類以上の元素を含有するフッ化物アニオンであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の重合性溶融塩モノマー。

【請求項 8】 一般式 (I) ~ (III) の  $X^-$  がヨウ素アニオンであることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の重合性溶融塩モノマー。

【請求項 9】 請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の重合性溶融塩モノマーを重合することにより得られる高分子化合物を含む電解質組成物。

【請求項 10】 ヨウ素を含有する請求項 9 記載の電解質組成物。

【請求項 11】 リチウム塩を含有する請求項 9 または 10 記載の電解質組成物。

【請求項 12】 請求項 9 ~ 11 のいずれかの電解質組成物を含む電気化学電池。

【請求項 13】 請求項 9 ~ 11 のいずれかの電解質組成物を含む電荷移動層を有し、さらに色素で増感された半導体を含む感光層と対向電極とを有する光電気化学電池。

【請求項 14】 請求項 9 ~ 11 のいずれかの電解質組成物を含む非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な溶融塩モノマーおよびそれを重合してなる高分子電解質に関する。さらには、当該高分子電解質を用いた電気化学電池、特に非水二次電池および光電気化学電池に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

非水二次電池や色素増感太陽電池などの電気化学電池に用いられる電解質とは、目的に応じたイオンを含み、そのイオンを電極間に輸送する機能（イオン伝導という）を持つ媒体である。例えば、非水二次電池の代表であるリチウム二次電池では、リチウムイオンの輸送が、色素増感太陽電池では、ヨウ素イオンおよびヨウ素三量体イオンの伝導性が問題となる。これら電池においては、一般に、イオン伝導性が高い溶液系が電解質として多く用いられているが、電池に組み込んだ際の溶媒の枯渇や漏れが電池の耐久性を低下させるなどの問題があった。また、リチウム二次電池においては溶液を密閉するため、金属容器を用いなければならないため、電池質量が重くなり、電池形状にも自由度を持たせることが困難であった。このような溶液系電解質の欠点を克服するため、近年、種々の電解質が提案されている。溶液電解質をポリマーマトリックスに浸潤させたいわゆるゲル電解質は、溶液系電解質に対して、イオン伝導度の低下が小さく電池性能を落とさないが、溶媒の揮発を完全に抑止することはできていない。また、塩をポリエチレンオキシドなどのポリマーに溶解したポリマー電解質は、溶液系電解質の問題を解決するものとして期待されるが、イオン伝導度は未だ十分ではない。一方、対アニオンが $\text{BF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}_5^-$ などのイミダゾリウム塩やピリジニウム塩は、室温で液状の室温溶融塩であり、リチウムイオン電池用の電解質として、提案されているが、電解質の機械的強度とイオン伝導性とは相反し、溶融塩自身の粘性を上げたり、ポリマーを含有させるなどの手段で、機械的強度を強くした場合にはイオン伝導度の低下が見られる。さらに、上記のような電解質では、イオン伝導性の温度依存性が大きく、特に低温でのイオン伝導性が不十分であった。

## 【0003】



ところで、光エネルギーを電気エネルギーに変換する太陽光発電は単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、テルル化カドミウムやセレン化インジウム銅等の化合物太陽電池が実用化、もしくは研究開発の対象となっているが、普及させる上で製造コスト、原材料の確保、エネルギーペイバックタイムの長さなどの問題点を克服する必要がある。一方、大面積化や低価格化を指向した有機材料を用いた太陽電池もこれまでに多く提案されているが、変換効率が低く、耐久性も悪いという問題があった。

## 【0004】

こうした状況の中で、Nature（第353巻、第737～740頁、1991年）および米国特許4927721号等に、色素によって増感された酸化物半導体を用いた光電変換素子（以後、色素増感光電変換素子と略す）およびこれを用いた光電気化学電池の技術が開示された。この電池は負極として機能する光電変換素子、電荷移動層および対極からなる。光電変換素子は導電性支持体および感光層からなり、感光層は表面に色素が吸着した半導体を含む。電荷移動層は酸化還元体からなり、負極と対極（正極）との間で電荷輸送を担う。上記特許で提案された光電気化学電池では、電荷移動層としてヨウ化カリウム等の塩を電解質とする水溶液（電解液）が用いられた。この方式は安価で、比較的高いエネルギー変換効率（光電変換効率）が得られる点で有望であるが、長期にわたって使用すると電解液の蒸散、枯渇により光電変換効率が著しく低下したり、電池として機能しなくなることが問題であった。

## 【0005】

この問題に対し、電解液の枯渇防止方法として、WO95/18456号に低融点化合物であるイミダゾリウム塩を電解質とする方法が記載されている。この方法によれば、従来、電解質の溶媒として用いていた水や有機溶剤が不要、あるいは少量で済むため、耐久性の改善は見られたが、未だ耐久性は不十分であり、またイミダゾリウム塩を高濃度にすると光電変換効率が低くなるという問題があった。さらには、トリアゾリウム塩を電解質とする方法もあるが、この方法においてもイミダゾリウム塩と同様の問題が生じる。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、耐久性とイオン伝導性に優れた電気化学電池および耐久性と光電変換特性に優れた光化学電池の電解質を提供することであり、さらには、これに用いられる新規な溶融塩モノマーを提供することである。

【0007】

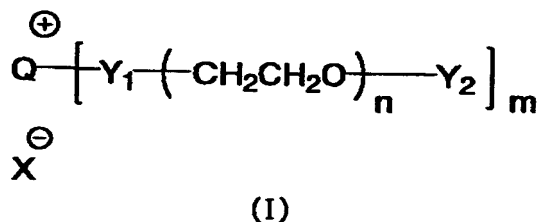
## 【課題を解決するための手段】

上記課題は、下記の本発明を特定する事項およびその好ましい態様により達成された。

(1) 一般式 (I) で表される重合性溶融塩モノマー。

【0008】

【化5】



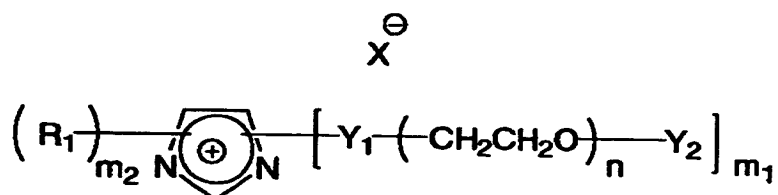
【0009】

[一般式 (I) 中、Qはカチオンを形成しうる窒素原子を含んだ芳香族複素環原子団を表わし、Y<sub>1</sub>は2価の連結基または結合手を表わし、Y<sub>2</sub>は置換または無置換のアルキル基を表わし、nは2から20の整数を表わし、mは2以上の整数を表わし、X<sub>1</sub><sup>-</sup>はアニオンを表わす。複数のY<sub>1</sub>は同じであっても異なってもよく、複数のY<sub>2</sub>は同じであっても異なってもよい。ただし、少なくとも一つのY<sub>2</sub>には重合性基が置換する。式 (I) の化合物はQまたはY<sub>2</sub>で連結した、2から4量体であってもよい。]

(2) 一般式 (I) が一般式 (II) で表されることを特徴とする前記 (1) に記載の重合性溶融塩モノマー。

【0010】

【化6】



(II)

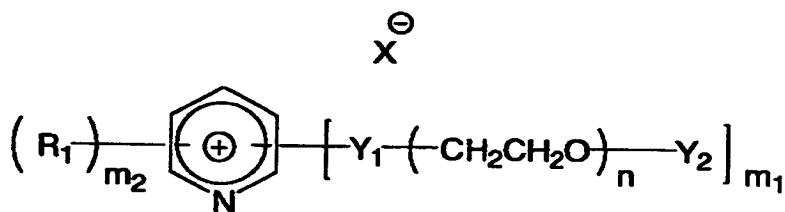
【0011】

〔式(I I)中、 $\text{Y}_1$ は2価の連結基または結合手を表わし、 $\text{Y}_2$ は置換または無置換のアルキル基を表わし、 $\text{R}_1$ は置換基を表わし、 $n$ は2から20の整数を表わし、 $m_1$ は2から5の整数を表わし、 $m_2$ は0から $(5-m_1)$ の整数を表わし、 $\text{X}_1^-$ はアニオンを表わす。複数の $\text{Y}_1$ および $\text{Y}_2$ は同じであっても異なってもよい。ただし、少なくとも一つの $\text{Y}_2$ には重合性基が置換する。式(I)の化合物は $\text{R}_1$ または $\text{Y}_2$ で連結した、2から4量体であってもよい。〕

(3) 一般式(I)が一般式(I I I)で表されることを特徴とする前記(1)に記載の重合性溶融塩モノマー。

【0012】

【化7】



(III)

【0013】

〔式(I I I)中、 $\text{Y}_1$ は2価の連結基または結合手を表わし、 $\text{Y}_2$ は置換または無置換のアルキル基を表わし、 $\text{R}_1$ は置換基を表わし、 $n$ は2から20の整数を表わし、 $m_1$ は2から6の整数を表わし、 $m_2$ は0から $(6-m_1)$ の整数を表わし、 $\text{X}_1^-$ はアニオンを表わす。複数の $\text{Y}_1$ および $\text{Y}_2$ は同じであっても異なってもよい。ただし、少なくとも一つの $\text{Y}_2$ には重合性基が置換する。式(I)の化合物は $\text{R}_1$ または $\text{Y}_2$ で連結した、2から4量体であってもよい。〕

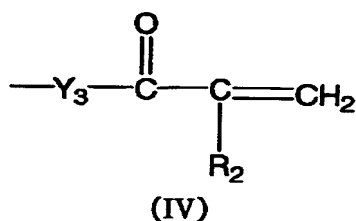
(4) 前記重合性基がエチレン性不飽和基であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の重合性溶融塩モノマー。

(5) 前記重合性基がアクリロイル基、メタクリロイル基およびスチリル基から選ばれる基を含むことを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の重合性溶融塩モノマー。

(6) 前記の重合性基が式(IV)で表わされることを特徴とする前記(1)～(5)記載の重合性溶融塩モノマー。

【0014】

【化8】



【0015】

[式(IV)中、 $R_2$  は水素原子またはアルキル基を表わし、 $-Y_3-$  は $-O-$ 、 $-N(R_3)-$  または単なる結合を表わし、 $R_3$  は水素原子またはアルキル基を表わし、2以上のYの $Y_3$  および $R_2$  は同じであっても異なってもよい。]

(7) 一般式(I)～(III)の $X_1^-$  がハロゲンアニオン、イミドアニオン、またはホウ素(B)、リン(P)およびイオウ(S)から選ばれる少なくとも1種類以上の元素を含有するフッ化物アニオンであることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれかに記載の重合性溶融塩モノマー。

(8) 一般式(I)～(III)の $X_1^-$  がヨウ素アニオンであることを特徴とする前記(1)～(7)のいずれかに記載の重合性溶融塩モノマー。

(9) 前記(1)～(8)のいずれかに記載の重合性溶融塩モノマーを重合することにより得られる高分子化合物を含む電解質組成物。

(10) ヨウ素を含有する前記(9)記載の電解質組成物。

(11) リチウム塩を含有する前記(9)または(10)記載の電解質組成物。

(12) 前記(9)～(11)のいずれかの電解質組成物を含む電気化学電池

(13) 前記(9)～(11)のいずれかの電解質組成物を含む電荷移動層を有し、さらに色素で増感された微粒子半導体と対向電極とを有する光電気化学電池。

(14) 前記(9)～(11)のいずれかの電解質組成物を含む非水二次電池。好ましくは、前記(12)の電気化学電池が正極、負極、リチウム塩からなる非水二次電池。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の式(I)で表される重合性溶融塩モノマーである化合物を重合して得られる高分子化合物を含む電解質組成物は、化学反応および金属メッキ等の反応溶媒、CCD(電荷結合素子)カメラ、種々の電気化学電池(いわゆる電池)に用いることができる。好ましくは非水二次電池(特に、リチウム二次電池)または下記の半導体を用いた光電気化学電池に用いられ、光電気化学電池に用いることがより好ましい。

#### 【0017】

一般的な低分子溶媒を使用した電解質を電池に組み込んだ場合は、溶媒の揮発や液漏れによる電池性能の劣化が問題であった。一方、室温で液体の塩、いわゆる溶融塩と呼ばれる化合物を電解質に用いる方法が知られている。これらは、融点が極めて高いため揮発による電池性能の劣化を防止するには有効であるが、なおも液状であり、吸湿性も高いため、光電気化学電池に組み込んだ場合、液漏れや吸湿が起こり、電池性能の悪化をもたらす。これら溶媒や溶融塩を使用した電解質に比べ、本発明の溶融塩を重合してなる電解質は、電荷輸送能を落とさず、性能劣化を防止することができる。

#### 【0018】

まず、式(I)〔好ましくは式(II)または式(III)〕で表される重合性の溶融塩化合物を重合させた高分子化合物を含む電解質について説明する。

## 【0019】

本発明の式（I）で表される溶融塩モノマーを重合した高分子化合物を含む組成物は、電気化学電池の電解質組成物として用いられるものである。25℃にて液体または低融点の固体である塩、すなわちいわゆる溶融塩と呼ばれる化合物は、低分子溶媒と比較して沸点が高く、枯渇しにくい点で有利であるが、液体であるが故に、電池に組み込んだ後で電解液が染み出し、電池の耐久性に悪影響を及ぼす問題があった。これに対して、本発明の溶融塩モノマーを重合した高分子化合物を含む電解質は、非常に粘性が高い状態で高い電荷輸送性能を示し、上記問題が改善される。

## 【0020】

本発明の電解質組成物としては、好ましくは50質量%までの溶媒等と混合して用いてもよいが、優れた耐久性および光電変換効率を実現するためには、本発明の式（I）の化合物を70質量%以上用いることが好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上用いることが最も好ましい。

## 【0021】

なお、式（I）の重合性溶融塩モノマー化合物は、融点が100℃以下であることが好ましく、80℃以下がより好ましく、60℃以下がさらに好ましく、室温（25℃）で液体であるのが特に好ましい。融点の下限には、特に限定はない。

## 【0022】

本発明の電解質組成物を電池に組み込む場合、加熱溶解して電極に塗布あるいは浸透させるか、低沸点溶媒（例えばメタノール、アセトニトリル、塩化メチレン）等を用いて電極に塗布あるいは浸透させ、その後溶媒を加熱により除去する方法等にて電池内に組み込むことができる。

## 【0023】

また、本発明の化合物（I）を重合開始剤と共に電極に組み込んだ後に、熱または光により重合することも可能である。

## 【0024】

次に、一般式（I）の重合性溶融塩モノマーについて説明する。

一般式 (I) 中、Q はカチオンを形成しうる窒素原子を含んだ芳香族複素環原子団を表わし、 $Y_1$  は 2 価の基または結合手を表わし、 $Y_2$  は置換または無置換のアルキル基を表わし、 $n$  は 2 から 20 の整数を表わし、 $m$  は 2 以上 (好ましくは 10 以下) の整数を表わし、 $X_1^-$  はアニオンを表わす。複数の  $Y_1$  は同じであっても異なってもよく、複数の  $Y_2$  は同じであっても異なってもよい。ただし、少なくとも一つの  $Y_2$  には重合性基が置換する。式 (I) の化合物は Q または  $Y_2$  で連結した、2 から 4 量体であってもよい

## 【0025】

Q は窒素原子を含むヘテロ環 (好ましくは、芳香族 5 員環として、好ましくはイミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、オキサゾール、チアゾールであり、芳香族 6 員環として、好ましくは、ピリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、トリアジン) のカチオンを形成しうる原子団であることが好ましい。これらの原子団は置換基を有していてもよく、好ましい置換基としては、置換していてもよいアルキル基 [好ましくは炭素原子数 (以下 C 数) が 1 ~ 24 であり、より好ましくは (C 数) が 1 ~ 10 であり、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、*i*-プロピル、*i*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、*t*-オクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、2-ヘキシルデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシルメチル、オクチルシクロヘキシル]、

置換していても縮環していてもよいアリール基 (好ましくは C 数 6 ~ 24、例えばフェニル、4-メチルフェニル、3-シアノフェニル、2-クロロフェニル、2-ナフチル)、置換していても縮環していてもよい複素環基 (含窒素複素環基のときは環中の窒素が 4 級化していてもよい。好ましくは C 数 2 ~ 24、例えば 4-ピリジル、2-ピリジル、1-オクチルピリジニウム-4-イル、2-ピリミジル、2-イミダゾリル、2-チアゾリル)、アルコキシ基 [好ましくは C 数 1 ~ 24、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、オクチルオキシ、メトキシエトキシ、メトキシペンタ (エチルオキシ)、アクリロイルオキシエトキシ、ペンタフルオロプロポキシ]、アシルオキシ基 (好ましくは C 数 1 ~ 24、例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ)、アルコキシカルボニル基 (好ましくは C 数

2～24、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、シアノ基、フルオロ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、が挙げられる。置換基としては、C数1～10のアルキル基がより好ましく、C数1～6の直鎖状アルキル基が特に好ましい。

## 【0026】

$Y_1$ は2価の連結基または結合手であり、好ましい2価の基としては、 $-CH_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_4-$  ( $R_4$ は水素原子またはアルキル基を表わす) など、およびそれらを組み合わせた連結基が挙げられる。特に好ましい  $Y_1$  は  $-CH_2O-$  または結合手である。

## 【0027】

$Y_2$ は置換または無置換のアルキル基(好ましくは炭素原子数(以下C数)が1～24であり、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、*i*-プロピル、*i*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、*t*-オクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、2-ヘキシルデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシルメチル、オクチルシクロヘキシル)を表わす。置換基としては、置換していても縮環していてもよいアリール基(好ましくはC数6～24、例えばフェニル、4-メチルフェニル、3-シアノフェニル、2-クロロフェニル、2-ナフチル)、置換していても縮環していてもよい複素環基(含窒素複素環基のときは環中の窒素が4級化していてもよい。好ましくはC数2～24、例えば4-ピリジル、2-ピリジル、1-オクチルピリジニウム-4-イル、2-ピリミジル、2-イミダゾリル、2-チアゾリル)、アルコキシ基[好ましくはC数1～24、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、オクチルオキシ、メトキシエトキシ、メトキシペンタ(エチルオキシ)、アクリロイルオキシエトキシ、ペンタフルオロプロポキシ]、アシルオキシ基(好ましくはC数1～24、例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ)、アルコキシカルボニル基(好ましくはC数2～24、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、シアノ基、フルオロ基、重合性基が好ましく、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、および重合性基(好ましくはビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、スチリル基、桂皮酸残



基など) がより好ましい。C数1~10のアルキル基がより好ましく、重合性基が置換したC数2~6の直鎖アルキル基が特に好ましい。

## 【0028】

nの2から20の整数の内、2から12がより好ましい。

## 【0029】

式(I)中の $X^-$ はアニオンを表し、ハロゲンアニオン( $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ )、アミドアニオン( $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ )、ヨウ素三量体アニオン( $I_3^-$ )、 $NCS^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3COO^-$ 、 $Ph_4B^-$ などが好ましく、中でもヨウ素アニオン、アミドアニオン( $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ )、あるいはホウ素(B)、リン(P)およびイオウ(S)から選ばれる少なくとも1種類以上の元素を含有するフッ化物アニオン( $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C(CF_3SO_2)_3^-$ など)が特に好ましい例として挙げられる。

## 【0030】

式(I)で示される化合物の中で、式(II)または式(III)で表わされる化合物が更に好ましい。

## 【0031】

式(II)および(III)の $R_1$ は、置換基を表わし、好ましい置換基としては置換もしくは無置換のアルキル基(好ましくは炭素原子数(以下C数)が1~24であり、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、i-プロピル、i-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、t-オクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、2-ヘキシルデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシルメチル、オクチルシクロヘキシル)、または置換もしくは無置換のアルケニル基(好ましくはC数が2~24であり、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、例えばビニル、アリル)、置換していても縮環していてもよいアリール基(好ましくはC数6~24、例えばフェニル、4-メチルフェニル、3-シアノフェニル、2-クロロフェニル、2-ナフチル)、置換していても縮環していてもよい複素環基

(含窒素複素環基のときは環中の窒素が4級化していてもよい。好ましくはC数2～24、例えば4-ピリジル、2-ピリジル、1-オクチルピリジニウム-4-イル、2-ピリミジル、2-イミダゾリル、2-チアゾリル)、アルコキシ基〔好ましくはC数1～24、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、オクチルオキシ、メトキシエトキシ、メトキシペンタ(エチルオキシ)、アクリロイルオキシエトキシ、ペンタフルオロプロポキシ〕、アシルオキシ基(好ましくはC数1～24、例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ)、アルコキシカルボニル基(好ましくはC数2～24、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、シアノ基、フルオロ基を表し、より好ましくは、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基である。C数1～10のアルキル基がより好ましく、C数1～6の直鎖アルキル基が特に好ましい。

## 【0032】

式(II)および式(III)の $Y_1$ 、 $Y_2$ 、Xおよびnは式(I)で説明したものと同義である。

## 【0033】

式(II)および(III)の $Y_1$ は、それぞれイミダゾリウム環およびピリジニウム環の炭素原子に結合する場合には $-CH_2-O-$ が、窒素原子に結合する場合には、単結合手であることがより好ましい。

## 【0034】

式(II)の $m_1$ は、2から5までの整数を表わし、式(IV)の $m_1$ は2から6までの整数を表わす。

## 【0035】

式(II)および式(III)の $Y_2$ の少なくとも1つは前述の重合性基が置換したアルキル基であり、残りの $Y_2$ はC数1～6の無置換アルキル基であることが好ましい。

## 【0036】

式(II)の $m_2$ は0から $(5-m_2)$ 、式(III)の $m_2$ は0から $(6-m_2)$ の整数であるが、0または1が好ましい。

## 【0037】

式 (I)、(II) および (III) の  $Y_2$  に置換する重合性基は、エチレン性不飽和基 (たとえば、アクリロイル基、メタクリロイル基、スチリル基など) を有することが好ましく、特に式 (IV) で表わされるものが好ましい。

【0038】

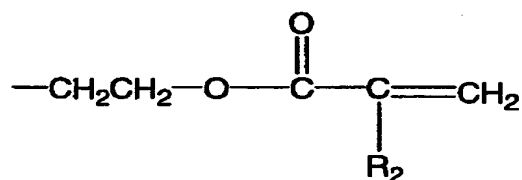
式 (IV) の  $Y_3$  は、 $-O-$ 、 $-N(R_3)-$  または単結合である。 $R_2$  および  $R_3$  は水素原子またはアルキル基 (好ましくはC数が1~6であり、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、i-プロピル、i-ブチル、ペンチル) が好ましく、水素原子またはメチル基がさらに好ましい。溶融塩モノマーが重合性基を2つ以上有する場合は、それらの重合性基の  $Y_3$  および  $R_2$  は同じであっても異なってもよい

【0039】

重合性基が置換した  $Y_2$  としては、式 (V) で表わされる置換基がさらに好ましい。

【0040】

【化9】



(V)

【0041】

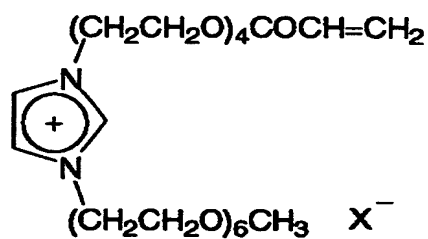
式 (V) 中の  $R_2$  は式 (IV) 中の  $R_2$  と同義であり、水素原子またはメチル基が好ましい。

【0042】

以下に本発明の式 (I) で表される化合物 [下位概念の化合物 (II)、(III) を含む] の具体例をカチオンとアニオンとの組み合わせによって示すが、本発明はこれに限定されるわけではない。

【0043】

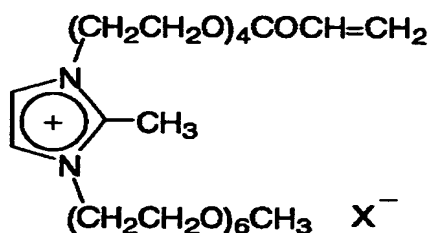
【化 10】



(F-1a) X = I

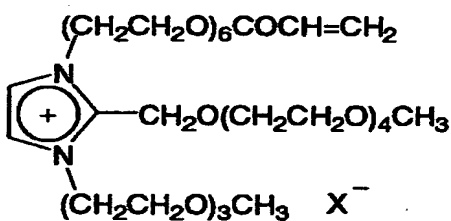
(F-1b) X = N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(F-1c) X = BF<sub>4</sub>



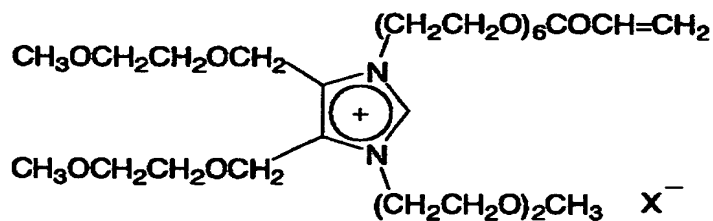
(F-2a) X = I

(F-2b) X = N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



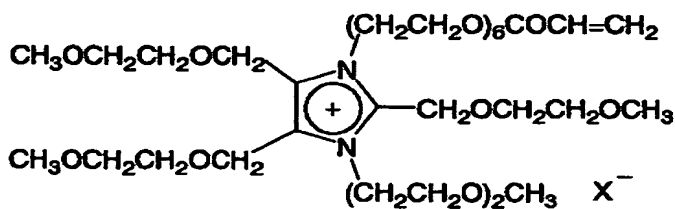
(F-3a) X = I

(F-3b) X = N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



(F-4a) X = I

(F-4b) X = N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



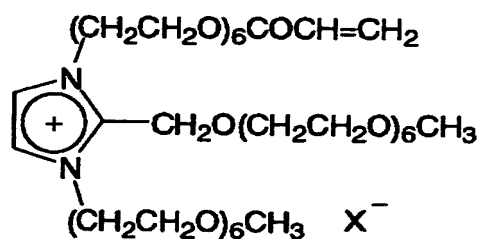
(F-5a) X = I

(F-5b) X = N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(F-5c) X = BF<sub>4</sub>

【 0 0 4 4 】

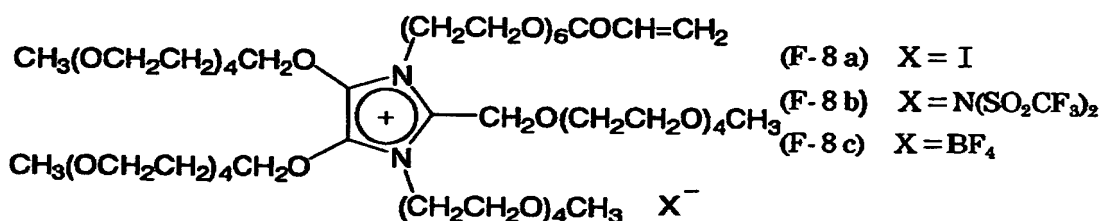
【化 1 1】



(F-7a)  $X = I$

(F-7b)  $X = N(SO_2CF_3)_2$

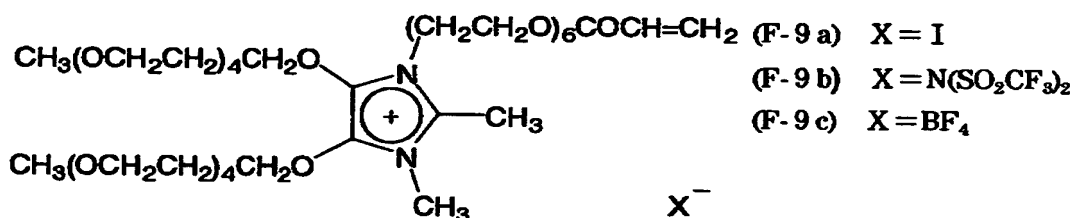
(F-7c)  $X = BF_4$



(F-8a)  $X = I$

(F-8b)  $X = N(SO_2CF_3)_2$

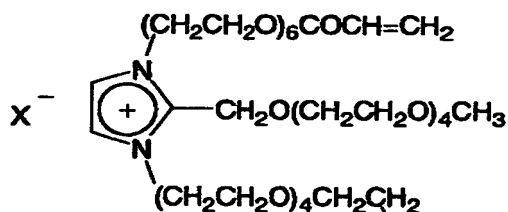
(F-8c)  $X = BF_4$



(F-9a)  $X = I$

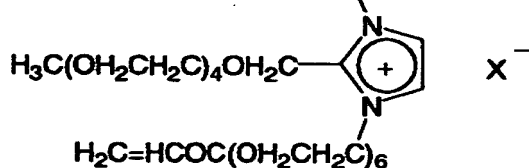
(F-9b)  $X = N(SO_2CF_3)_2$

(F-9c)  $X = BF_4$



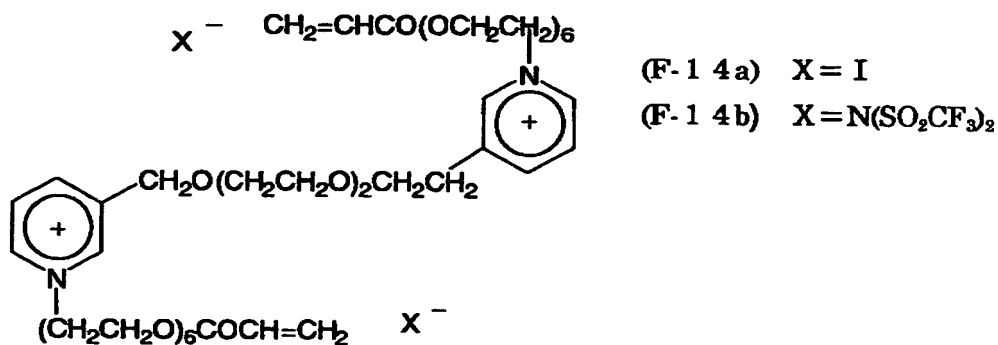
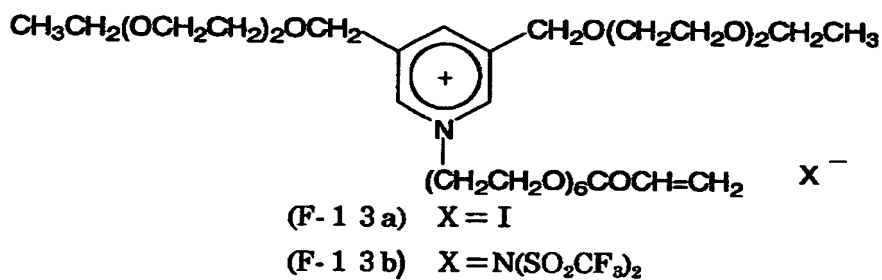
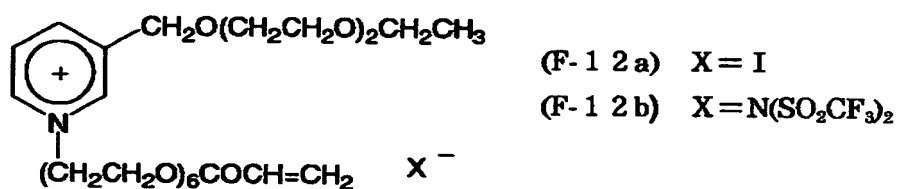
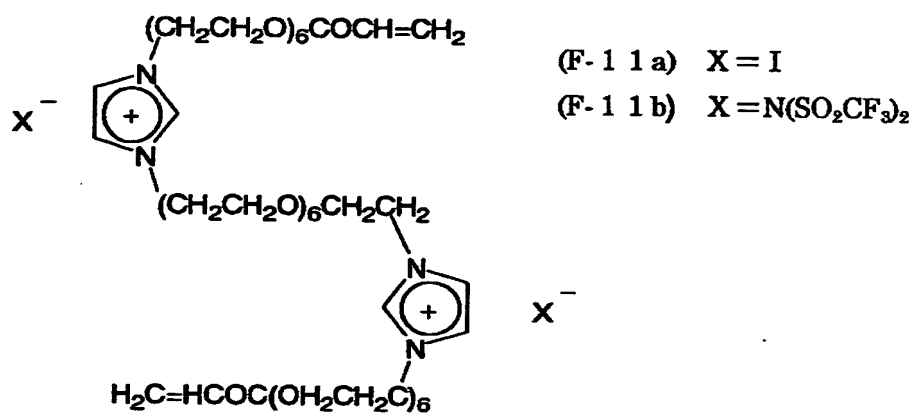
(F-10a)  $X = I$

(F-10b)  $X = N(SO_2CF_3)_2$



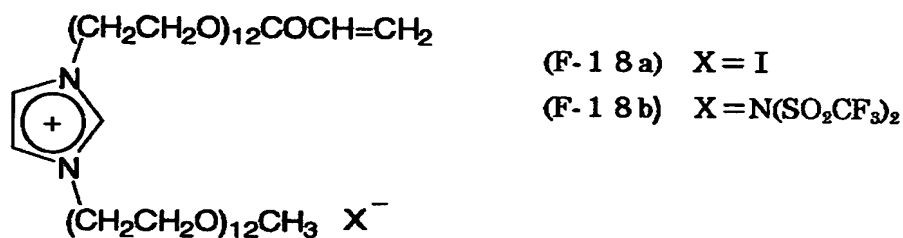
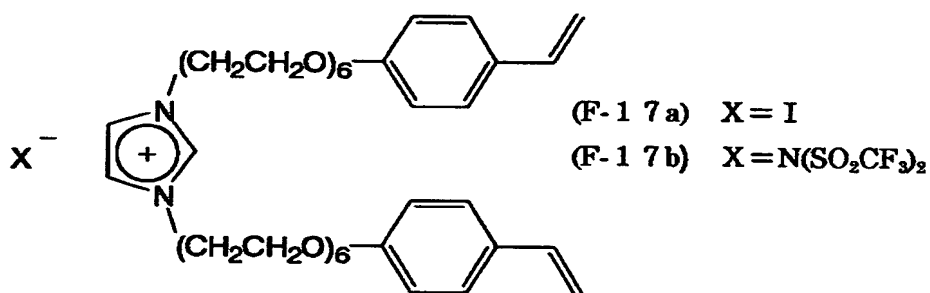
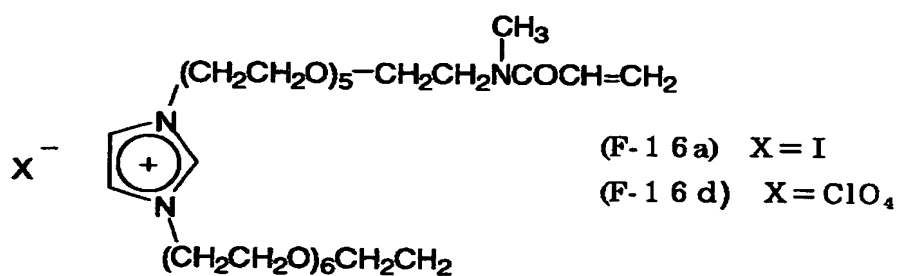
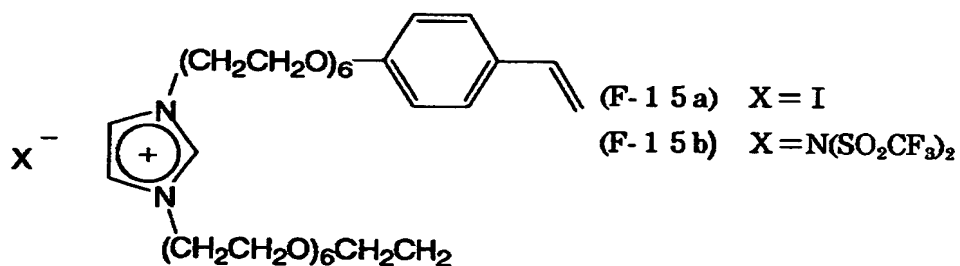
【0045】

【化 1 2】



【0046】

【化 13】



【0047】

式 (I) の重合性溶融塩モノマーを重合する場合、大津隆行・木下雅悦共著：高分子合成の実験法（化学同人）や大津隆行：講座重合反応論 1 ラジカル重合（

I) (化学同人)に記載された一般的な高分子合成法であるラジカル重合法を用いることができる。熱重合開始剤を用いる熱重合法と光重合開始剤を用いる光重合法があり、好ましく使用される熱重合開始剤は、例えば、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などのアゾ系開始剤、ベンゾイルパーオキシドなどの過酸化物系開始剤等が含まれ、好ましく用いられる光重合開始剤の例には、 $\alpha$ -カルボニル化合物(米国特許2367661号、同2367670号の各明細書記載)、アシロインエーテル(米国特許244828号明細書記載)、 $\alpha$ -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物(米国特許2722512号明細書記載)、多核キノン化合物(米国特許3046127号、同2951758号の各明細書記載)、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ(米国特許35493676号明細書記載)、アクリジンおよびフェナジン化合物(特開昭60-105667号公報、米国特許4239850号明細書記載)およびオキサジアゾール化合物(米国特許4212970号明細書記載)が含まれる。重合開始剤の好ましい添加量はモノマー総量に対し0.01質量%以上20質量%以下であり、さらに好ましくは0.1質量%以上10質量%以下である。重合により得られる高分子の好ましい分子量(数平均分子量)は、本発明のモノマーが単官能の場合は5,000~100万であり、さらに好ましくは1万~50万である。また、多官能モノマーの場合、あるいは架橋剤を用いた場合は、上記の分子量のポリマーが3次元網目構造を形成する。

#### 【0048】

本発明の電解質をリチウムイオン電池などの電気化学電池に用いる場合、 $X_1^-$ はハロゲン以外のアニオンであることが好ましく、アミドアニオン( $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ )あるいはホウ素(B)、リン(P)およびイオウ(S)から選ばれる少なくとも1種類以上の元素を含有するフッ化物アニオン( $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C(CF_3SO_2)_3^-$ など)であることがより好ましい。またこの場合、キャリアとなるイオンを含む塩を混合して用いることもでき、例えば、リチウムイオン電池用電解質として



用いる場合には、 $\text{Li}^+ \text{X}_1^-$  ( $\text{X}_1^-$  は式 (I) の  $\text{X}_1^-$  と同義であり、ただしハロゲンは除く) などの塩を混合して用いることが好ましい。その時の塩の濃度としては、式 (I) の化合物に対して 0.1 モル当量から 2 モル当量が好ましく、さらに 0.3 モル当量から 1.5 モル当量が更に好ましい。

## 【0049】

本発明の電解質を光電気化学電池の電解質に用いる場合、アニオン種の異なる複数種の化合物を任意の比で混合して用いてもよく、それらの内、少なくとも一種類の化合物のアニオン  $\text{X}_1^-$  は  $\text{I}^-$  であり、少なくとも一種類の化合物の  $\text{X}_1^-$  は  $\text{I}_3^-$  であることが好ましい。その際  $\text{I}_3^-$  は  $\text{I}^-$  の 0.1~50 モル%であることが好ましく、0.1~20 モル%であることがより好ましく、0.5~10 モル%であることがさらに好ましく、0.5~5 モル%であることが最も好ましい。

## 【0050】

アニオン  $\text{X}_1^-$  が  $\text{I}^-$  および  $\text{I}_3^-$  以外の化合物を混合して用いる場合、それらの混合量は、アニオンが  $\text{I}^-$  と  $\text{I}_3^-$  からなる化合物の合計に対して、0.1~90 モル%が好ましく、0.1~50 モル%がより好ましく、0.1~10 モル%がさらに好ましい。アニオンが  $\text{I}_3^-$  の化合物は  $\text{I}^-$  の化合物に  $\text{I}_2$  を加えることにより容易に合成しうる。このようなことから、予めアニオンが  $\text{I}^-$  の化合物を合成しておき、電解質として使用するとき、所定量の  $\text{I}_2$  を加えて、アニオンが  $\text{I}^-$  のものと  $\text{I}_3^-$  のものの混合物を得ることが好ましい。

## 【0051】

本発明の電解質に、 $\text{LiI}$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{CsI}$ 、 $\text{CaI}_2$  などの金属ヨウ化物、4級イミダゾリウム化合物のヨウ素塩、テトラアルキルアンモニウム化合物のヨウ素塩、 $\text{Br}_2$  と  $\text{LiBr}$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{KBr}$ 、 $\text{CsBr}$ 、 $\text{CaBr}_2$  などの金属臭化物、あるいは  $\text{Br}_2$  とテトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイドなど4級アンモニウム化合物の臭素塩、フェロシアン酸塩ーフェリシアン酸塩やフェロセナーフェリシニウムイオンなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオールーアルキルジスルフィドなどのイオウ化合物、ピオロゲン色素、ヒドロキノーンーキノンなどを含有させて用いることもできる

。含有させる場合、これらの化合物の使用量は、電解質化合物全体の30質量%以下であることが好ましい。

## 【0052】

本発明では、式(I)の化合物とともに、好ましくは最大でこの化合物と同質量まで溶媒を使用することができる。

## 【0053】

本発明の電解質に使用する溶媒は、粘度が低くイオン易動度を向上したり、または誘電率が高く有効キャリアー濃度を向上したりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。このような溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリジノンなどの複素環化合物、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテルなどの鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物、カルボン酸エステル、リン酸エステル、ホスホン酸エステル等のエステル類、ジメチルスルフォキシド、スルフォランなど非プロトン極性物質、水などを用いることができる。この中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリジノンなどの複素環化合物、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物、エステル類が特に好ましい。これらは単独で用いても2種以上を併用してもよい。

溶媒として好ましい例を以下に具体的に記すが、これらに限定されない。

## 【0054】

溶媒としては、耐揮発性による耐久性向上の観点にて常圧（１気圧）における沸点は２００℃以上が好ましく、２５０℃以上がより好ましく、２７０℃以上がさらに好ましい。

## 【００５５】

以下に、本発明の電解質が好ましく用いられる光電気化学電池について説明する。本発明の光電気化学電池は、光電変換素子を外部回路で仕事をさせる電池用途に使用できるようにしたものであり、輻射線に感応する半導体を含む感光層と電荷移動層と対極とを有する。この電荷移動層に本発明の電解質が含有されている。

## 【００５６】

本発明において光電変換素子は導電性支持体、導電性支持体上に設置される半導体膜（感光層）、電荷移動層および対極からなる。感光層は目的に応じて設計され、単層構成でも多層構成でもよい。本発明では、感光層、すなわち半導体膜は色素により増感されているのが好ましい。感光層に入射した光は色素等を励起する。励起された色素等はエネルギーの高い電子を有しており、この電子が色素等から半導体微粒子の伝導帯に渡され、さらに拡散によって導電性支持体に到達する。この時色素等の分子は酸化体となっている。光電気化学電池においては導電性支持体上の電子が外部回路で仕事をしながら対極および電荷移動層を経て色素等の酸化体に戻り、色素等が再生する。半導体膜はこの電池の負極として働く。なお、本発明ではそれぞれの層の境界において（例えば、導電性支持体の導電層と感光層の境界、感光層と電荷移動層の境界、電荷移動層と対極の境界など）、各層の構成成分同士が相互に拡散して混合していてもよい。例えば、電荷移動層は明確な層をなすものでなくてもよく、半導体微粒子の層に電解質が一部または全部含浸ないし浸透されていてもよい。

## 【００５７】

本発明において、半導体はいわゆる感光体であり、光を吸収して電荷分離を行い電子と正孔を生ずる役割を担う。色素増感された半導体では、光吸収およびこれによる電子および正孔の発生は主として色素において起こり、半導体はこの電子を受け取り、伝達する役割を担う。

## 【0058】

半導体としてはシリコン、ゲルマニウムのような単体半導体の他に、金属のカルコゲニド（例えば酸化物、硫化物、セレン化物等）に代表されるいわゆる化合物半導体またはペロブスカイト構造を有する化合物等を使用することができる。金属のカルコゲニドとして好ましくはチタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、もしくはタンタルの酸化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモン、ビスマスの硫化物、カドミウム、鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物等が挙げられる。他の化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物、ガリウムヒ素、銅-インジウム-セレン化物、銅-インジウム-硫化物等が挙げられる。

## 【0059】

また、ペロブスカイト構造を有する化合物として好ましくはチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウムが挙げられる。

## 【0060】

本発明に用いられる半導体としてより好ましくは、具体的にはSi、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{CdTe}$ 、 $\text{GaP}$ 、 $\text{InP}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{CuInSe}_2$ が挙げられる。さらに好ましくは $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{InP}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{CuInSe}_2$ であり、特に好ましくは $\text{TiO}_2$ または $\text{Nb}_2\text{O}_5$ であり、最も好ましくは $\text{TiO}_2$ である。

## 【0061】

本発明に用いられる半導体は、単結晶でも、多結晶でもよい。変換効率としては単結晶が好ましいが、製造コスト、原材料確保、エネルギーペイバックタイム等の点では多結晶が好ましく、特にナノメートルからマイクロメートルサイズの微粒子半導体が好ましい。

## 【0062】

これらの半導体微粒子の粒径は、投影面積を円に換算したときの直径を用いた

平均粒径で一次粒子として5～200nmであることが好ましく、特に8～100nmであることが好ましい。また、分散物中の半導体微粒子（二次粒子）の平均粒径としては0.01～100 $\mu$ mであることが好ましい。

【0063】

また、2種類以上の粒子サイズ分布の異なる微粒子を混合して用いてもよく、この場合、小さい粒子の平均サイズは5nm以下であることが好ましい。また、入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる目的で、粒子サイズの大きな、例えば300nm程度の半導体粒子を混合してもよい。

【0064】

半導体微粒子の作製法は、作花済夫の「ゾルーゲル法の科学」アグネ承風社（1988年）、技術情報協会の「ゾルーゲル法による薄膜コーティング技術」（1995）等に記載のゾルーゲル法、杉本忠夫の「新合成法ゲルソル法による単分散粒子の合成とサイズ形態制御」 materiあ、第35巻、第9号 1012頁から1018頁（1996）記載のゲルソル法が好ましい。

【0065】

またDegussa社が開発した塩化物を酸水素炎中で高温加水分解により酸化物を作製する方法も好ましい。

【0066】

また酸化チタンの場合は上記のゾルーゲル法、ゲルソル法、塩化物を酸水素炎中で高温加水分解法がいずれも好ましいが、さらに清野学の「酸化チタン 物性と応用技術」技報堂出版（1997）に記載の硫酸法、塩素法を用いることもできる。

【0067】

酸化チタンの場合は上記のゾルーゲル法のうち特にバープ等の「ジャーナル・オブ・アメリカン・セラミック・ソサエティー 第80巻、第12号、3157ページから3171ページ（1997）」記載のものと、バーンサイド等の「ケミカル・マテリアルズ 第10巻 第9号、2419ページから2425ページ」記載の方法が好ましい。

【0068】

導電性支持体は、金属のように支持体そのものに導電性があるものか、または表面に導電剤を含む導電層（導電剤層）を有するガラスもしくはプラスチックの支持体を使用することができる。後者の場合好ましい導電剤としては金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）、炭素、もしくは導電性の金属酸化物（インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーピングしたもの等）が挙げられる。上記導電剤層の厚さは、 $0.02 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

## 【0069】

導電性支持体は表面抵抗が低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては $100 \Omega/\square$ 以下であり、さらに好ましくは $40 \Omega/\square$ 以下である。この下限には特に制限はないが、通常 $0.1 \Omega/\square$ 程度である。

## 【0070】

導電性支持体は実質的に透明であることが好ましい。実質的に透明であるとは光の透過率が $10\%$ 以上であることを意味し、 $50\%$ 以上であることが好ましく、 $70\%$ 以上が特に好ましい。透明導電性支持体としてはガラスもしくはプラスチックに導電性の金属酸化物を塗設したものが好ましい。この中でもフッ素をドーピングした二酸化スズからなる導電層を低コストのソーダ石灰フロートガラスでできた透明基板上に堆積した導電性ガラスが特に好ましい。また、低コストでフレキシブルな光電変換素子または太陽電池には、透明ポリマーフィルムに上記導電層を設けたものを用いるのがよい。透明ポリマーフィルムには、テトラアセチルセルロース（TAC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、シンジオクタチックポリステレン（SPS）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート（PAR）、ポリスルホン（PSF）、ポリエステルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド（PEI）、環状ポリオレフィン、ブROM化フェノキシ等がある。透明導電性支持体を用いる場合、光はその支持体側から入射させることが好ましい。この場合、導電性金属酸化物の塗布量はガラスもしくはプラスチックの支持体 $1\text{m}^2$ 当たり $0.01 \sim 100\text{g}$ が好ましい。

## 【0071】

透明導電性基板の抵抗を下げる目的で金属リードを用いることも好ましい。金属リードの材質はアルミニウム、銅、銀、金、白金、ニッケル等の金属が好ましく、特にアルミニウム、銀が好ましい。金属リードは透明基板に蒸着、スパタリング等で設置し、その上にフッ素をドーピングした酸化スズ、またはITO膜からなる透明導電層を設けることが好ましい。また上記の透明導電層を透明基板に設けたあと、透明導電層上に金属リードを設置することも好ましい。金属リード設置による入射光量の低下は好ましくは1～10%、より好ましくは1～5%である。

#### 【0072】

半導体微粒子を導電性支持体上に塗設する方法としては、半導体微粒子の分散液またはコロイド溶液を導電性支持体上に塗布する方法、前述のゾル-ゲル法などが挙げられる。光電変換素子の量産化、液物性や支持体の融通性を考えた場合、湿式の膜付与方式が比較的有利である。湿式の膜付与方式としては、塗布法、印刷法が代表的である。

#### 【0073】

半導体微粒子の分散液を作成する方法としては前述のゾル-ゲル法の他、乳鉢ですり潰す方法、ミルを使って粉碎しながら分散する方法、あるいは半導体を合成する際に溶媒中で微粒子として析出させそのまま使用する方法等が挙げられる。分散媒としては水または各種の有機溶媒（例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等）が挙げられる。分散の際、必要に応じてポリマー、界面活性剤、酸、もしくはキレート剤などを分散助剤として用いてもよい。

#### 【0074】

塗布方法としては、アプリケーション系としてローラ法、ディップ法、メータリング系としてエア-ナイフ法、ブレード法等、またアプリケーションとメータリングを同一部分でできるものとして、特公昭58-4589号公報に開示されているワイヤーバー法、米国特許2681294号、同2761419号、同2761791号等に記載のスライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法等が好ましい。また汎用機としてスピン法やスプレー法も好ましく用いられ

る。

【0075】

湿式印刷方法としては、従来から凸版、オフセット、グラビアの3大印刷法をはじめ、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等が好ましい。

【0076】

前記方法の中から、液粘度やウェット厚みにより好ましい膜付与方式を選択する。

【0077】

液粘度は半導体微粒子の種類や分散性、使用溶媒種、界面活性剤やバインダー等の添加剤により大きく左右される。高粘度液（例えば0.01～500 Poise）ではエクストルージョン法やキャスト法が好ましく、低粘度液（例えば0.1 Poise 以下）ではスライドホッパー法もしくはワイヤーバー法もしくはスピン法が好ましく、均一な膜にすることが可能である。

【0078】

なお、エクストルージョン法による低粘度液の塗布の場合でも塗布量がある程度の量あれば塗布は可能である。

【0079】

また半導体微粒子の高粘度ペーストの塗設にはしばしばスクリーン印刷が用いられており、この手法を使うこともできる。

【0080】

このように塗布液の液粘度、塗布量、支持体、塗布速度等のパラメータに対応して、適宜ウェット膜の付与方式を選択すればよい。

【0081】

さらに、半導体微粒子層は単層と限定する必要はない。微粒子の粒径の違った分散液を多層塗布することも可能であり、また半導体の種類が異なる、あるいはバインダー、添加剤の組成が異なる塗布層を多層塗布することもでき、また一度の塗布で膜厚が不足の場合にも多層塗布は有効である。多層塗布には、エクストルージョン法またはスライドホッパー法が適している。また多層塗布をする場合は同時に多層を塗布しても良く、数回から十数回順次重ね塗りしてもよい。さら



に順次重ね塗りであればスクリーン印刷法も好ましく使用できる。

#### 【0082】

一般に、半導体微粒子含有層の厚みが増大するほど単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため光の捕獲率が高くなるが、生成した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。したがって、半導体微粒子含有層には好ましい厚さが存在するが、典型的には $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ である。光電気化学電池として用いる場合は $1 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $2 \sim 25 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。半導体微粒子の支持体 $1\text{m}^2$ 当たりの塗布量は $0.5 \sim 400\text{g}$ 、さらには $3 \sim 100\text{g}$ が好ましい。

#### 【0083】

半導体微粒子は導電性支持体に塗布した後に粒子同士を電子的にコンタクトさせるため、および塗膜強度の向上や支持体との密着性を向上させるために加熱処理することが好ましい。好ましい加熱処理温度の範囲は $40^\circ\text{C}$ 以上 $700^\circ\text{C}$ 未満であり、より好ましくは $100^\circ\text{C}$ 以上 $600^\circ\text{C}$ 以下である。また加熱処理時間は $10\text{分} \sim 10\text{時間}$ 程度である。ポリマーフィルムなど融点や軟化点の低い支持体を用いる場合は、高温処理は支持体の劣化を招くため、好ましくない。また、コストの観点からでもできる限り低温であることが好ましい。低温化は、先に述べた $5\text{nm}$ 以下の小さい半導体微粒子の併用や鉍酸の存在下での加熱処理等により可能である。

#### 【0084】

また、加熱処理後、半導体粒子の表面積を増大させたり、半導体粒子近傍の純度を高め、色素から半導体粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキや三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。

#### 【0085】

半導体微粒子は多くの色素を吸着することができるように表面積の大きいものが好ましい。このため半導体微粒子層を支持体上に塗設した状態での表面積は、投影面積に対して $10$ 倍以上であることが好ましく、さらに $100$ 倍以上であることが好ましい。この上限には特に制限はないが、通常 $1000$ 倍程度である。

## 【0086】

感光層に使用する色素は金属錯体色素、フタロシアニン系の色素またはメチン色素が好ましい。光電変換の波長域をできるだけ広くし、かつ変換効率を上げるため、二種類以上の色素を混合することができる。また目的とする光源の波長域と強度分布に合わせるように、混合する色素とその割合を選ぶことができる。

## 【0087】

こうした色素は半導体微粒子の表面に対する適当な結合基 (interlocking group) を有しているのが好ましい。好ましい結合基としては、COOH基、OH基、SO<sub>3</sub>H基、シアノ基、-P(O)(OH)<sub>2</sub>基、-OP(O)(OH)<sub>2</sub>基、又はオキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレート及び $\alpha$ -ケトエノレートのような $\pi$ 伝導性を有するキレート化基が挙げられる。なかでもCOOH基、-P(O)(OH)<sub>2</sub>基、-OP(O)(OH)<sub>2</sub>基が特に好ましい。これらの基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよく、また分子内塩を形成していてもよい。またポリメチン色素の場合、メチン鎖がスクアリウム環やクロコニウム環を形成する場合のように酸性基を含有するなら、この部分を結合基としてもよい。

## 【0088】

以下、本発明において好ましい色素を具体的に説明する。

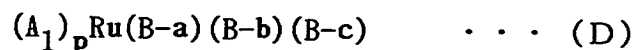
## 【0089】

## (a) 金属錯体色素

色素が金属錯体色素である場合、金属原子はルテニウムRuであるのが好ましい。ルテニウム錯体色素としては、例えば米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号、特開平7-249790号、特表平10-504521号、国際特許98/50393号等に記載の錯体色素が挙げられる。

## 【0090】

さらに本発明で用いるルテニウム錯体色素は下記一般式 (D) :



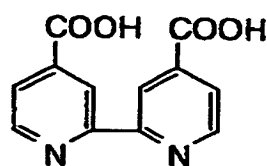
により表されるのが好ましい。一般式 (D) 中、A<sub>1</sub>はCl、SCN、H<sub>2</sub>O、Br、I、CN、NCO およびSeCNからなる群から選ばれた配位子を表し、p は0~3の整数であり、好ましくは2である。B-a、B-b およびB-c はそれぞれ独立に下記式B-1

～B-8 :

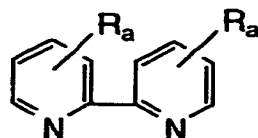
【0091】

【化14】

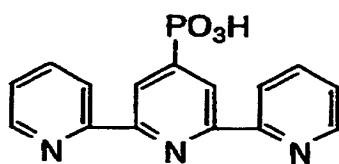
B-1



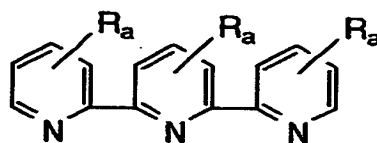
B-2



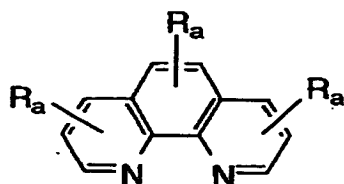
B-3



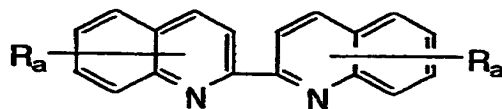
B-4



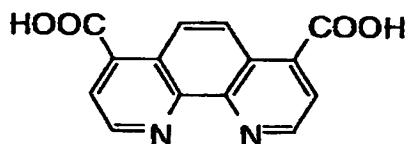
B-5



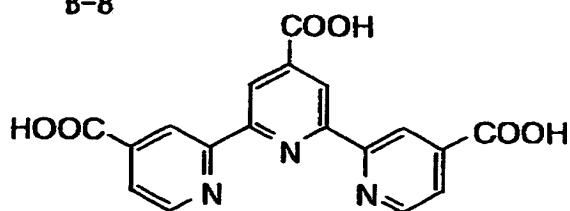
B-6



B-7



B-8



【0092】

(ただし、 $R_a$  は水素原子または置換基を表し、置換基としてはハロゲン原子、炭素原子数1～12の置換または無置換のアルキル基、炭素原子数7～12の置換または無置換のアラルキル基、あるいは炭素原子数6～12の置換または無置換のアリール基、カルボン酸基、リン酸基(このような酸基は塩を形成していてもよい)等が挙げられ、アルキル基およびアラルキル基のアルキル部分は直鎖状でも分岐状でもよく、またアリール基およびアラルキル基のアリール部分は単環でも多

環（縮合環、環集合）でもよい。）により表される化合物から選ばれた有機配位子を表す。B-a、B-bおよびB-cは同一でも異なっても良い。

## 【0093】

金属錯体色素の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0094】

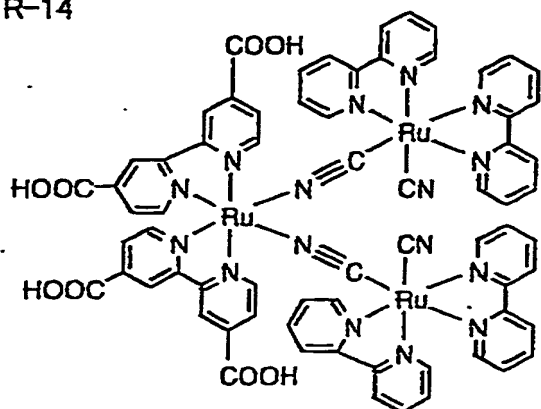
## 【化15】

No.	A <sub>1</sub>	p	B-a	B-b	B-c	Ra
R-1	SCN	2	B-1	B-1	—	—
R-2	CN	2	B-1	B-1	—	—
R-3	Cl	2	B-1	B-1	—	—
R-4	CN	2	B-7	B-7	—	—
R-5	SCN	2	B-7	B-7	—	—
R-6	SCN	2	B-1	B-2	—	4,4'-COO <sup>-</sup> N <sup>+</sup> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n) <sub>4</sub>
R-7	SCN	1	B-1	B-3	—	—
R-8	Cl	1	B-1	B-4	—	H
R-9	I	2	B-1	B-5	—	H
R-10	SCN	3	B-8	—	—	—
R-11	CN	3	B-8	—	—	—
R-12	SCN	1	B-8	B-2	—	4,4'-COO <sup>-</sup> N <sup>+</sup> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n) <sub>4</sub>
R-13	—	0	B-1	B-1	B-1	—

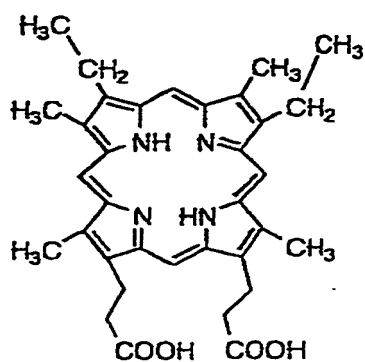
## 【0095】

【化 16】

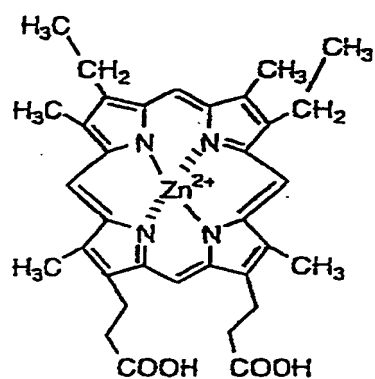
R-14



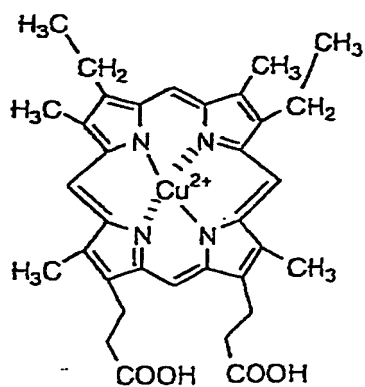
R-15



R-16



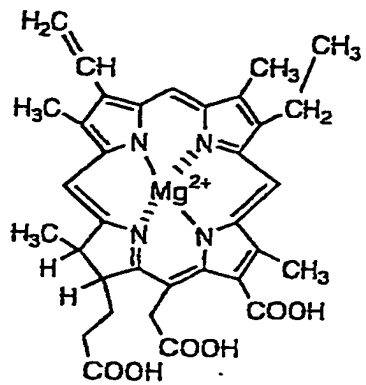
R-17



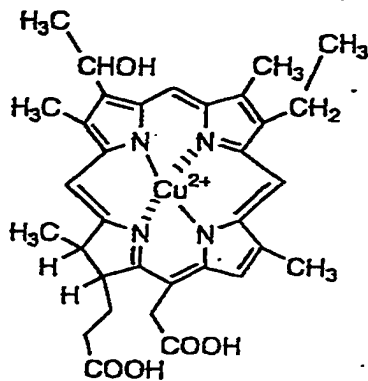
【0096】

【化 1 7】

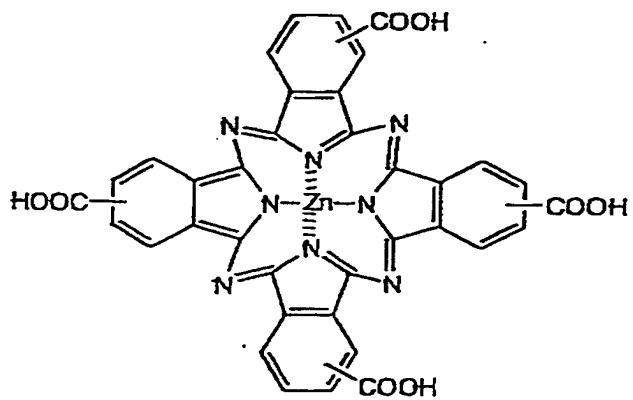
R-18



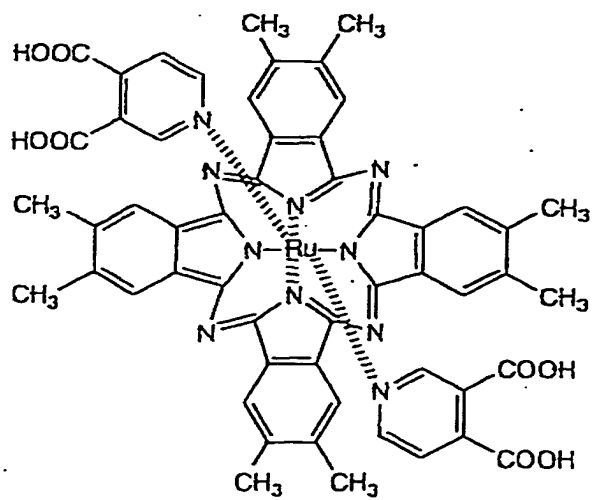
R-19



R-20



R-21



【0 0 9 7】

(b)メチン色素

本発明で好ましく用いられるメチン色素は、特開平 1 1 - 3 5 8 3 6 号、特開

平 1 1 - 1 5 8 3 9 5 号、特開平 1 1 - 1 6 3 3 7 8 号、特開平 1 1 - 2 1 4 7 3 0 号、特開平 1 1 - 2 1 4 7 3 1 号、欧州特許 8 9 2 4 1 1 号および同 9 1 1 8 4 1 号の各明細書に記載の色素である。これらの色素の合成法については、エフ・エム・ハーマー (F.M.Hamer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ—シアニンダイズ・アンド・リレイティド・コンパウンズ (Heterocyclic Compounds—Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社—ニューヨーク、ロンドン、1964 年刊、デー・エム・スターマー (D.M.Sturmer) 著「ヘテロ素サイクリック・コンパウンズ—スペシャル・トピックス・イン・複素サイクリック・ケミストリー (Heterocyclic Compounds—Special topics in heterocyclic chemistry)」、第 18 章、第 14 節、第 482 から 515 頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社—ニューヨーク、ロンドン、1977 年刊、「ロッズ・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ (Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」2nd.Ed.vol .IV, part B, 1977 刊、第 15 章、第 369 から 422 頁、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク (Elsevier Science Publishing Company Inc.) 社刊、ニューヨーク、英国特許第 1,077,611 号、Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal, 第 40 巻、第 3 号、253 ~ 258 頁、Dyes and Pigments, 第 2 1 巻、227 ~ 234 頁およびこれらの文献に引用された文献などに記載されている。

## 【 0 0 9 8 】

色素を半導体微粒子に吸着させるには色素等の溶液中によく乾燥した半導体微粒子を数時間浸漬する方法が一般的である。色素の吸着は室温で行ってもよいし、特開平 7-249790 号に記載されているように加熱還流して行ってもよい。色素の吸着は半導体微粒子を導電性支持体に塗設する前に行っても塗設後に行ってもよいし、半導体微粒子と色素等を同時に塗設して吸着させても良いが、塗設後の半導体微粒子膜に吸着させるのが好ましい。

## 【 0 0 9 9 】

導電性支持体に塗設した半導体微粒子膜に色素を吸着させる方法は色素溶液中によく乾燥した半導体微粒子膜を浸漬するか、もしくは色素溶液を半導体微粒子

膜上に塗布して吸着させる方法を用いることができる。前者の場合、浸漬法、デ IPP 法、ローラ法、エアーナイフ法などが使える。後者の塗布方法としては、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法、スピ ン法、スプレー法があり、印刷方法としては、凸版、オフセット、グラビア、スクリーン印刷等がある。

## 【0100】

液粘度も半導体微粒子層の形成時と同様に、高粘度液（例えば0.01～500 Poise）ではエクストルージョン法その他、各種印刷法が、低粘度液（例えば0.1 Poise以下）ではスライドホッパー法もしくはワイヤーバー法もしくはスピ ン法が適していて、均一な膜にすることが可能である。

## 【0101】

このように色素塗布液の液粘度、塗布量、支持体、塗布速度等のパラメータに 対応して、適宜付与方式を選択すればよい。塗布後の色素吸着に要する時間は、 量産化を考えた場合、なるべく短い方がよい。

## 【0102】

色素の使用量は、全体で、支持体1m<sup>2</sup>当たり0.01～100ミリモルが好ま しい。また、色素の半導体微粒子に対する吸着量は半導体微粒子1gに対して0 .01～1ミリモルが好ましい。このような色素量とすることによって、半導体 における増感効果が十分に得られる。これに対し、色素量が少ないと増感効果が 不十分となり、色素量が多すぎると、半導体に付着していない色素が浮遊し増感 効果を低減させる原因となる。

## 【0103】

未吸着の色素の存在は素子性能の外乱になるため、吸着後速やかに洗浄によっ て除去することが好ましい。湿式洗浄槽を使い、アセトニトリル等の極性溶剤、 アルコール系溶剤のような有機溶媒で洗浄を行うのがよい。また、吸着色素量を 増大させるため、加熱処理を吸着前に行うことが好ましい。加熱処理後、半導体 微粒子表面に水が吸着するのを避けるため、常温に戻さず40～80℃の間で素 早く色素を吸着させることも好ましい。

## 【0104】



会合など色素同士の相互作用を低減する目的で無色の化合物を共吸着させてもよい。共吸着させる疎水性化合物としてはカルボキシル基を有するステロイド化合物（例えばケノデオキシコール酸）等が挙げられる。

## 【0105】

また、紫外線による光劣化を防止する目的で紫外線吸収剤を共吸着させることもできる。

## 【0106】

余分な色素の除去を促進する目的で、色素を吸着した後にアミン類を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてはピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられる。これらは液体の場合はそのまま用いてもよいし有機溶媒に溶解して用いてもよい。

## 【0107】

電荷移動層の形成方法に関しては2通りの方法が考えられる。1つは増感色素を担持させた半導体微粒子含有層の上に先に対極を貼り合わせておき、その間隙に液状の電荷移動層を挟み込む方法である。もう1つは半導体微粒子含有層上に直接電荷移動層を付与する方法で、対極はその後付与することになる。

## 【0108】

前者の場合の電荷移動層の挟み込み方法として、浸漬等による毛管現象を利用する常圧プロセスと常圧より低い圧力にして気相を液相に置換する真空プロセスが利用できる。

## 【0109】

後者の場合、電荷移動層を付与する方法としては、半導体微粒子含有層や色素の付与と同様に、浸漬法、ローラ法、ディップ法、エアーナイフ法、エクストルージョン法、スライドホッパー法、ワーヤーバー法、スピン法、スプレー法、キャスト法、各種印刷法等が考えられる。本発明の電解質を含有する電荷移動層の厚みは、0.001~200  $\mu\text{m}$  が好ましく、0.1~100  $\mu\text{m}$  がより好ましい。

## 【0110】

対極（対向電極）は、光電気化学電池としたとき、光電気化学電池の正極とし

て働くものである。対極は通常前述の導電性支持体と同義であるが、強度が十分に保たれるような構成では支持体は必ずしも必要でない。ただし、支持体を有する方が密閉性の点で有利である。

## 【0111】

感光層に光が到達するためには、前述の導電性支持体と対極の少なくとも一方は実質的に透明でなければならない。本発明の光電気化学電池においては、導電性支持体が透明であって太陽光を支持体側から入射するのが好ましい。この場合対極は光を反射する性質を有することがさらに好ましい。

## 【0112】

光電気化学電池の対極としては金属もしくは導電性の酸化物を蒸着したガラス、またはプラスチックを使用でき、また、金属薄膜を $5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5\text{nm}\sim 3\mu\text{m}$ の範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成して作成することもできる。本発明では白金を蒸着したガラスもしくは蒸着やスパッタリングによって形成した金属薄膜を対極とすることが好ましい。

## 【0113】

また、本発明の光電気化学電池では構成物の酸化劣化を防止するために電池の側面をポリマーや接着剤等で密封してもよい。

## 【0114】

以下に、本発明の電解質が好ましく用いられる二次電池について説明する。本発明の電解質を二次電池に用いる場合、正極活物質は可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できる遷移金属酸化物でも良いが、特にリチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。本発明で用いられる好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、リチウム含有Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Wを含む酸化物が挙げられる。またリチウム以外のアルカリ金属（周期律表の第1（IA）族、第2（IIA）族の元素）、および／またはAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを混合してもよい。混合量は遷移金属に対して $0\sim 30\text{mol}\%$ が好ましい。

## 【0115】

本発明で用いられるより好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質とし

ては、リチウム化合物／遷移金属化合物（ここで遷移金属とは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種）の合計のモル比が0.3～2.2になるように混合して合成することが好ましい。

## 【0116】

本発明で用いられる特に好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、リチウム化合物／遷移金属化合物（ここで遷移金属とは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれる少なくとも1種）の合計のモル比が0.3～2.2になるように混合して合成することが好ましい。

## 【0117】

本発明で用いられる特に好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質は、 $\text{Li}_g \text{M}^3 \text{O}_2$  ( $\text{M}^3$  はCo、Ni、Fe、Mnから選ばれる1種以上、 $g=0\sim1.2$ )を含む材料、または $\text{Li}_h \text{M}^4_2 \text{O}$  ( $\text{M}^4$  はMn、 $h=0\sim2$ )で表されるスピネル構造を有する材料であり、 $\text{M}^3$ 、 $\text{M}^4$  としては遷移金属以外にAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを混合してもよい。混合量は遷移金属に対して0～30mol%が好ましい。

## 【0118】

本発明で用いられる最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、 $\text{Li}_g \text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_g \text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_g \text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_g \text{Co}_j \text{Ni}_{1-j} \text{O}_2$ 、 $\text{Li}_h \text{Mn}_2 \text{O}_4$ （ここで $g=0.02\sim1.2$ 、 $j=0.1\sim0.9$ 、 $h=0\sim2$ ）が挙げられる。ここで、上記の $g$ 値及び $h$ 値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

## 【0119】

正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成する方法や溶液反応により合成することができるが、特に焼成法が好ましい。本発明で用いられる焼成温度は、本発明で用いられる混合された化合物の一部が分解、溶融する温度であればよく、例えば250～2000℃が好ましく、特に350～1500℃が好ましい。焼成に際しては250～900℃で仮焼する事が好ましい。焼成時間としては1～72時間が好ましく、更に好ましくは2～20時間である。また、原料の混合法は乾式でも湿式でもよい。また、焼成後に200～900℃で

アニールしてもよい。

#### 【0120】

焼成ガス雰囲気は特に限定されず酸化雰囲気、還元雰囲気いずれもとることができる。たとえば空气中、あるいは酸素濃度を任意の割合に調製したガス、あるいは水素、一酸化炭素、窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン、二酸化炭素等が挙げられる。

#### 【0121】

本発明で用いる正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、0.1～50  $\mu\text{m}$  が好ましい。比表面積としては特に限定されないが、BET法で0.01～50  $\text{m}^2/\text{g}$  が好ましい。また正極活物質5gを蒸留水100mlに溶かした時の上澄み液のpHとしては7以上12以下が好ましい。

#### 【0122】

所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、振動ボールミル、振動ミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。

焼成によって得られた正極活物質は水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。

#### 【0123】

本発明で用いられる負極活物質の一つは、リチウムの吸蔵放出が可能な炭素質材料である。炭素質材料とは、実質的に炭素からなる材料である。例えば、石油ピッチ、天然黒鉛、気相成長黒鉛等の人造黒鉛、及びPAN系の樹脂やフルフリルアルコール樹脂等の各種の合成樹脂を焼成した炭素質材料を挙げることができる。さらに、PAN系炭素繊維、セルロース系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、脱水PVA系炭素繊維、リグニン炭素繊維、ガラス状炭素繊維、活性炭素繊維等の各種炭素繊維類、メソフェーズ微小球体、グラファイトウィスカー、平板状の黒鉛等を挙げることにもできる。

これらの炭素質材料は、黒鉛化の程度により難黒鉛化炭素材料と黒鉛系炭素材料に分けることもできる。また炭素質材料は、特開昭62-22066号公報、特開平2-6856号公報、同3-45473号公報に記載される面間隔や密度、結晶子の大きさを有

することが好ましい。

炭素質材料は、単一の材料である必要はなく、特開平5-90844 号公報記載の天然黒鉛と人造黒鉛の混合物、特開平6-4516号公報記載の被覆層を有する黒鉛等を用いることもできる。

#### 【0124】

本発明で用いられるもう一つの負極活物質は、酸化物、および／またはカルコゲナイドである。

#### 【0125】

特に非晶質酸化物、および／またはカルコゲナイドが好ましい。ここで言う非晶質とはCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折法で2 $\theta$ 値で20°から40°の領域に頂点を有するブロードな散乱帯を有する物であり、結晶性の回折線を有してもよい。好ましくは2 $\theta$ 値で40°以上70°以下に見られる結晶性の回折線の内最も強い強度が、2 $\theta$ 値で20°以上40°以下に見られるブロードな散乱帯の頂点の回折線強度の100倍以下であり、さらに好ましくは5倍以下であり、特に好ましくは、結晶性の回折線を有さないことである。

#### 【0126】

本発明では中でも半金属元素の非晶質酸化物、および／またはカルコゲナイドが好ましく、周期律表第13(IIIB)族～15(VB)族の元素、Al、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、Sb、Biの単独あるいはそれらの2種以上の組み合わせからなる酸化物、カルコゲナイドが選ばれる。

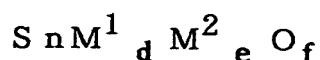
#### 【0127】

例えば、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO、GeO、SnO、SnO<sub>2</sub>、PbO、PbO<sub>2</sub>、Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、SnSiO<sub>3</sub>、GeS、SnS、SnS<sub>2</sub>、PbS、PbS<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、SnSiS<sub>3</sub>などが好ましい。また、これらは、酸化リチウムとの複合酸化物、例えば、Li<sub>2</sub>SnO<sub>2</sub>であってもよい。

#### 【0128】

本発明の負極材料においてはSn、Si、Geを中心とする非晶質酸化物がさ

らに好ましく、中でも一般式 (6)



(式中、 $\text{M}^1$  は、Al、B、P、Ge から選ばれる少なくとも一種以上の元素、 $\text{M}^2$  は周期律表第 1 (IA) 族元素、第 2 (IIA) 族元素、第 3 (IIIA) 族元素、ハロゲン元素から選ばれる少なくとも一種以上の元素を表し、 $d$  は 0.2 以上 2 以下の数字、 $e$  は 0.01 以上 1 以下の数字で  $0.2 < d + e < 2$ 、 $f$  は 1 以上 6 以下の数字を表す) で示される非晶質酸化物であることが好ましい。

### 【0129】

Sn を主体とする非晶質酸化物としてはたとえば次の化合物が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるわけではない。

- C-1  $\text{SnSiO}_3$
- C-2  $\text{Sn}_{0.8} \text{Al}_{0.2} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.2} \text{Si}_{0.5} \text{O}_{3.6}$
- C-3  $\text{SnAl}_{0.4} \text{B}_{0.5} \text{Cs}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{O}_{3.65}$
- C-4  $\text{SnAl}_{0.4} \text{B}_{0.5} \text{Mg}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{O}_{3.7}$
- C-5  $\text{SnAl}_{0.4} \text{B}_{0.4} \text{Ba}_{0.08} \text{P}_{0.4} \text{O}_{3.28}$
- C-6  $\text{SnAl}_{0.4} \text{B}_{0.5} \text{Ba}_{0.08} \text{Mg}_{0.08} \text{P}_{0.3} \text{O}_{3.26}$
- C-7  $\text{SnAl}_{0.1} \text{B}_{0.2} \text{Ca}_{0.1} \text{P}_{0.1} \text{Si}_{0.5} \text{O}_{3.1}$
- C-8  $\text{SnAl}_{0.2} \text{B}_{0.4} \text{Si}_{0.4} \text{O}_{2.7}$
- C-9  $\text{SnAl}_{0.2} \text{B}_{0.1} \text{Mg}_{0.1} \text{P}_{0.1} \text{Si}_{0.5} \text{O}_{2.6}$
- C-10  $\text{SnAl}_{0.3} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.2} \text{Si}_{0.5} \text{O}_{3.55}$
- C-11  $\text{SnAl}_{0.3} \text{B}_{0.4} \text{P}_{0.5} \text{Si}_{0.5} \text{O}_{4.3}$
- C-12  $\text{SnAl}_{0.1} \text{B}_{0.1} \text{P}_{0.3} \text{Si}_{0.6} \text{O}_{3.25}$
- C-13  $\text{SnAl}_{0.1} \text{B}_{0.1} \text{Ba}_{0.2} \text{P}_{0.1} \text{Si}_{0.6} \text{O}_{2.95}$
- C-14  $\text{SnAl}_{0.1} \text{B}_{0.1} \text{Ca}_{0.2} \text{P}_{0.1} \text{Si}_{0.6} \text{O}_{2.95}$
- C-15  $\text{SnAl}_{0.4} \text{B}_{0.2} \text{Mg}_{0.1} \text{Si}_{0.6} \text{O}_{3.2}$
- C-16  $\text{SnAl}_{0.1} \text{B}_{0.3} \text{P}_{0.1} \text{Si}_{0.5} \text{O}_{3.05}$
- C-17  $\text{SnB}_{0.1} \text{K}_{0.5} \text{P}_{0.1} \text{SiO}_{3.65}$
- C-18  $\text{SnB}_{0.5} \text{F}_{0.1} \text{Mg}_{0.1} \text{P}_{0.5} \text{O}_{3.05}$

本発明の非晶質酸化物、および／またはカルコゲナイトは、焼成法、溶液法のいずれの方法も採用することができるが、焼成法がより好ましい。焼成法では、それぞれ対応する元素の酸化物、カルコゲナイトあるいは化合物をよく混合した後、焼成して非晶質酸化物および／またはカルコゲナイトを得るのが好ましい。

## 【0130】

焼成温度としては500℃以上1500℃以下であることが好ましく、かつ焼成時間としては1時間以上100時間以下であることが好ましい。

## 【0131】

降温は焼成炉中で冷却してもよくまた焼成炉外に取り出して、例えば水中に投入して冷却してもよい。またセラミックスプロセッシング（技報堂出版1987）217頁記載のgun法・Hammer-Anvil法・slap法・ガスアトマイズ法・プラズマスプレー法・遠心急冷法・melt drag法などの超急冷法を用いることもできる。またニューガラスハンドブック（丸善1991）172頁記載の単ローラー法、双ローラー法を用いて冷却してもよい。焼成中に熔融する材料の場合には、焼成中に原料を供給しつつ焼成物を連続的に取り出してもよい。焼成中に熔融する材料の場合には融液を攪拌することが好ましい。

## 【0132】

焼成ガス雰囲気は好ましくは酸素含有率が5体積%以下の雰囲気であり、さらに好ましくは不活性ガス雰囲気である。不活性ガスとしては例えば窒素、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン等が挙げられる。最も好ましい不活性ガスは純アルゴンである。

## 【0133】

本発明に用いられる負極材料の平均粒子サイズは0.1～60μmが好ましい。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉砕機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。粉砕時には水、あるいはメタノール等の有機溶媒を共存させた湿式粉砕も必要に応じて行うことができる。所望の粒径とするためには分級を行うことが好ましい。分級方法としては特に限定はなく、篩、風力分級機などを必要に応じて用いることができる。分

級は乾式、湿式ともに用いることができる。

【0134】

上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の質量差から算出できる。

【0135】

本発明のSn、Si、Geを中心とする非晶質酸化物負極材料に併せて用いることができる負極材料としては、リチウムイオンまたはリチウム金属を吸蔵・放出できる炭素材料や、リチウム、リチウム合金、リチウムと合金可能な金属が挙げられる。

【0136】

本発明の電極合剤には、導電剤、結着剤やフィラーなどの他に、すでに述べた一般式（1）の構造単位を含有するポリマーネットワーク、リチウム塩、非プロトン性有機溶媒が添加される。

【0137】

導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属粉（銅、ニッケル、アルミニウム、銀（特開昭63-148, 554号）など）、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体（特開昭59-20, 971号）などの導電性材料を1種またはこれらの混合物として含ませることができる。黒鉛とアセチレンブラックの併用がとくに好ましい。その添加量は、1～50質量%が好ましく、特に2～30質量%が好ましい。カーボンや黒鉛では、2～15質量%が特に好ましい。

【0138】

本発明では電極合剤を保持するための結着剤を用いる。結着剤の例としては、多糖類、熱可塑性樹脂およびゴム弾性を有するポリマーなどが挙げられる。好ましい結着剤としては、でんぷん、カルボキシメチルセルロース、セルロース、ジアセチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロ



キシプロピルセルロース、アルギン酸Na、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸Na、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ（メタ）アクリレート、スチレンーマレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフロロエチレンーヘキサフロロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライドーテトラフロロエチレンーヘキサフロロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレンージエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の（メタ）アクリル酸エステルを含有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体、（メタ）アクリル酸エステルーアクリロニトリル共重合体、ビニルアセテート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン（ラテックス）あるいはサスペンションを挙げることができる。特にポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフロロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが挙げられる。

これらの結着剤は単独または混合して用いることができる。結着剤の添加量が少ないと電極合剤の保持力・凝集力が弱い。多すぎると電極体積が増加し電極単位体積あるいは単位質量あたりの容量が減少する。このような理由で結着剤の添加量は1～30質量%が好ましく、特に2～10質量%が好ましい。

#### 【0139】

フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0～30質量%が好ましい。

#### 【0140】

本発明の高分子固体電解質は安全性確保のためにセパレーターと併用して使用することが可能である。安全性確保のため併用されるセパレーターは80℃以上で上記の隙間を閉塞して抵抗を上げ、電流を遮断する機能を持つことが必要であり、閉塞温度が90℃以上、180℃以下であることが好ましい。

## 【0141】

セパレーターの孔の形状は通常円形や楕円形で、大きさは0.05  $\mu\text{m}$ から30  $\mu\text{m}$ であり、0.1  $\mu\text{m}$ から20  $\mu\text{m}$ が好ましい。さらに延伸法、相分離法で作った場合のように、棒状や不定形の孔であってもよい。これらの隙間の占める比率すなわち気孔率は20%から90%であり、35%から80%が好ましい。

## 【0142】

これらのセパレーターは、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの単一の材料であっても、2種以上複合化材料であってもよい。特に孔径、気孔率や孔の閉塞温度などを変えた2種以上の微多孔フィルムを積層したものが特に好ましい。

## 【0143】

正・負極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体が用いられる。

## 【0144】

正極の集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンなどの他にアルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが好ましく、特に好ましいのはアルミニウム、アルミニウム合金である。

## 【0145】

負極の集電体としては、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンが好ましく、特に好ましいのは銅あるいは銅合金である。

## 【0146】

集電体の形状は、通常フィルムシート状のものが使用されるが、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体なども用いることができる。厚みは、特に限定されないが、1~500  $\mu\text{m}$ である。また、集電体表面は、表面処理により凹凸を付けることも望ましい。

## 【0147】

電池の形状はシート、角、シリンダーなどいずれにも適用できる。正極活物質や負極材料の合剤は、集電体の上に塗布（コート）、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。

## 【0148】

塗布方法としては、例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイーズ法を挙げることができる。その中でもブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、0.1～100 m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。塗布は、片面ずつ逐時でも両面同時でもよい。

## 【0149】

また、塗布は連続でも間欠でもストライプでもよい。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の形状や大きさにより決められるが、片面の塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、1～2000  $\mu\text{m}$ が好ましい。

## 【0150】

電極シート塗布物の乾燥及び脱水方法は、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせた方法を用いることができる。乾燥温度は80～350℃の範囲が好ましく、特に100～250℃の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で2000 ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ500 ppm以下にすることが好ましい。シートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特にカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、0.2～3 t/cm<sup>2</sup>が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は0.1～50 m/分が好ましく、プレス温度は室温～200℃が好ましい。正極シートに対する負極シート幅の比は、0.9～1.1が好ましく、0.95～1.0が特に好ましい。正極活物質と負極材料の含有量比は、化合物種類や合剤処方により異なる。

## 【0151】

正・負の電極シートをセパレーターを介して重ね合わせた後、そのままシート状電池に加工したり、折りまげた後角形缶に挿入し、缶とシートを電氣的に接続した後、電解液を注入し、封口板を用いて角形電池を形成する。また、正・負の電極シートをセパレーターを介して重ね合わせ巻いた後シリンダー状缶に挿入し、缶とシートを電氣的に接続した後、電解液を注入し、封口板を用いてシリンダー電池を形成する。この時、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。

## 【0152】

また、安全弁のほかに電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法あるいは封口板亀裂方法あるいはリード板との切断方法を利用することができる。また、充電器に過充電や過放電対策を組み込んだ保護回路を具備させるか、あるいは独立に接続させてもよい。

## 【0153】

また、過充電対策として、電池内圧の上昇により電流を遮断する方式を具備することができる。このとき、内圧を上げる化合物を合剤あるいは電解質に含ませることができる。内圧を上げる為に用いられる化合物の例としては、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ などの炭酸塩などを挙げることが出来る。

## 【0154】

缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。

## 【0155】

キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

## 【0156】

本発明の非水二次電池の用途は、特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレイヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

【0157】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

## 実施例1 化合物の合成

式(I)で表される本発明の化合物F-1a、F-1b、F-3a、F-3b、F-5a、F-5cの合成例を示す。

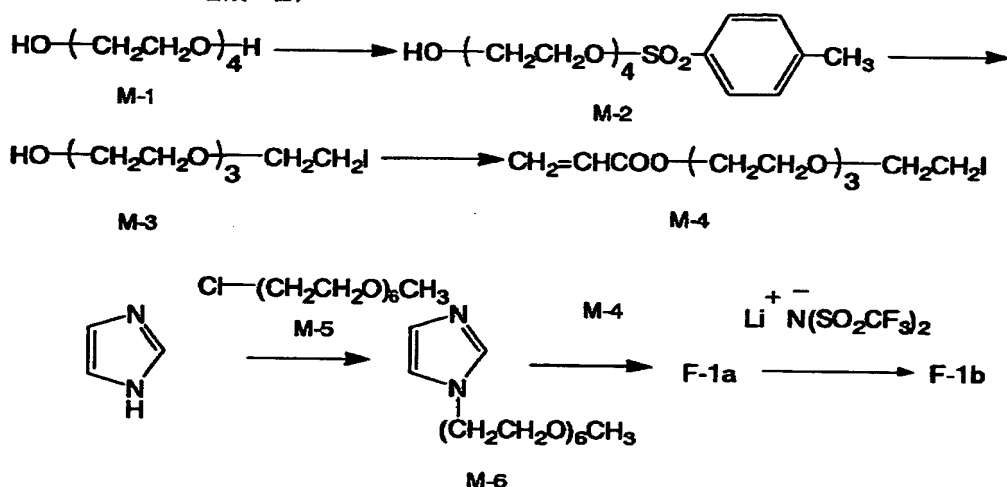
【0158】

## 1. F-1a、F-1bの合成

【0159】

## 【化18】

(F-1a、1bの合成工程)



## 【0160】

## 1-1. 中間体M-2の合成

テトラエチレングリコール (M-1) (50 g, 257 mmol) を塩化メチレン (400 ml) に溶かし、トリエチルアミン (36 ml) を加え、p-トルエンスルホニルクロリド (36.75 g, 193 mmol) を添加した。室温で6時間攪拌した後、反応混合物を濃縮し、酢酸エチル 500 ml を加え、不溶物をろ過した。ろ液を濃縮し、濃縮物をシリカゲルカラムクロマトで精製し、M-2 (50 g) を無色油状物として得た。

## 【0161】

## 1-2. 中間体M-3の合成

上記で得たM-2 (50 g, 144 mmol) をアセトニトリル (600 ml) に溶解し、ヨウ化ナトリウム (60 g) を加え2時間加熱還流した。冷却後、不溶物をろ過し、ろ液濃縮物をシリカゲルカラムクロマトにて精製し、M-3 (23 g) を淡黄色油状物として得た。

## 【0162】

## 1-3. 中間体M-4の合成

M-3 (22.7 g, 74.6 mmol) をテトラヒドロフラン (150 ml) に溶解し、トリエチルアミン (15.6 ml) を加え、5℃にてアクリル酸ク

ロリド (7.3 ml, 89.5 mmol) を5分間かけて滴下した。10℃で30分間攪拌した後、反応混合物に水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を硫化マグネシウムで乾燥し、濃縮後、カラムクロマトにて精製し淡黄色の油状物としてM-4 (15.1 g) を得た。

## 【0163】

## 1-4. 中間体M-6の合成

ナトリウムメトキシド (2.6 g, 44.5 mmol) をDMF (80 ml) に溶解し、イミダゾール (3.0 g, 44.5 mmol) を添加した。次いで、M-5 (14 g, 44.5 mmol) のDMF (20 ml) 溶液を加え、2時間加熱還流した。DMFを減圧留去後、アセトン (50 ml) を加え、不溶物をろ過し、ろ液を濃縮後、シリカゲルカラムクロマトにて精製し、M-6 (10 g) を得た。

## 【0164】

## 1-5. F-1aの合成

上記で得た、M-6 (2.0 g, 5.77 mmol) と1-3. で得たM-4 (2.07 g, 5.77 mmol) を酢酸エチルに溶解し、4時間加熱還流した。その後反応液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトにて精製し、目的のF-1a (3.5 g) を得た。構造は<sup>1</sup>H-NMRにて確認した。

## 【0165】

## 1-6. F-1bの合成

F-1a (0.57 g, 0.81 mmol) を塩化メチレン (10 ml) / 水 (10 ml) に溶解し、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.38 g, 1.62 mmol) を加え、攪拌した。塩化メチレン相を分液し、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトにて精製し、F-1b (0.57 g) を無色の油状物として得た。

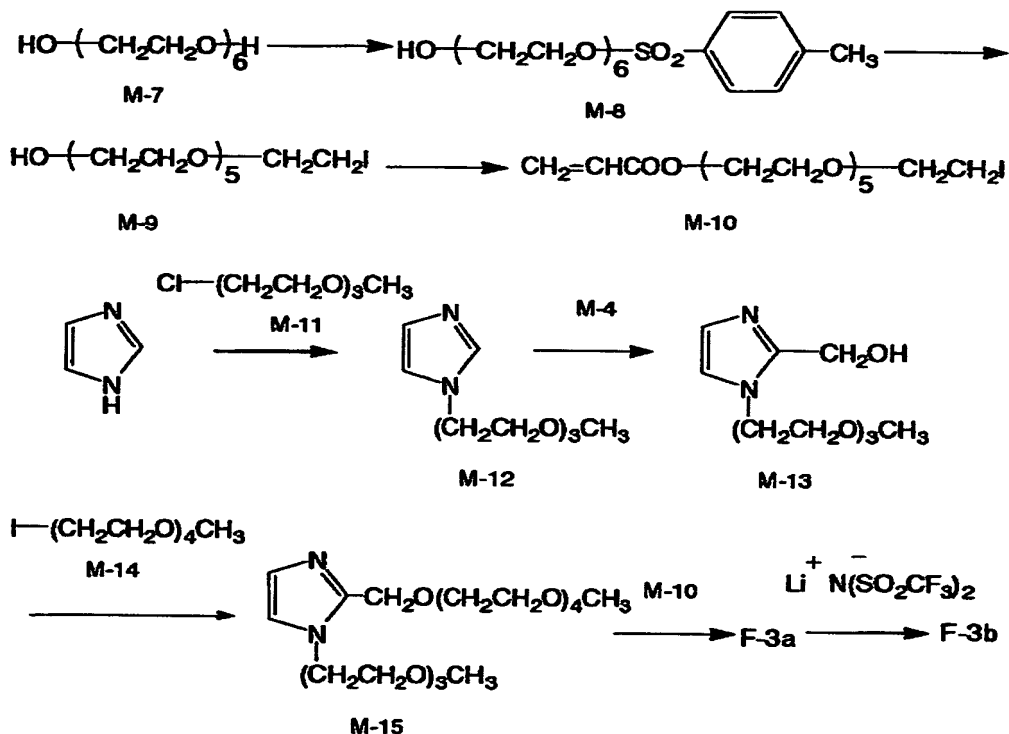
## 【0166】

## 2. F-3a、F-3bの合成

## 【0167】

## 【化19】

(F-3a、3bの合成工程)



## 【0168】

## 2-1. 中間体M-8の合成

ヘキサエチレングリコール (M-7) (50 g, 176 mmol) を塩化メチレン (400 ml) に溶かし、トリエチルアミン (24.5 ml) と 4-(N,Nジメチルアミノ)ピリジン (0.2 g) を加え、p-トルエンスルホニルクロリド (25.2 g, 132 mmol) を添加した。30℃で10時間攪拌した後、反応混合物を濃縮し、酢酸エチル 500 ml を加え、不溶物をろ過した。ろ液を濃縮し、濃縮物をシリカゲルカラムクロマトで精製し、M-8 (32.2 g) を無色油状物として得た。

## 【0169】

## 2-2. 中間体M-9の合成

上記で得たM-8 (30.4 g, 69.6 mmol) をアセトニトリル (500 ml) に溶解し、ヨウ化ナトリウム (31 g) を加え2時間加熱還流した。冷却後、不溶物をろ過し、ろ液濃縮物をシリカゲルカラムクロマトにて精製し、M



-9 (21.3 g) を淡黄色油状物として得た。

【0170】

2-3. 中間体M-10の合成

M-9 (10 g, 32 mmol) をテトラヒドロフラン (60 ml) に溶解し、トリエチルアミン (5.4 ml) を加え、5℃にてアクリル酸クロリド (2.9 ml, 35.2 mmol) を、5℃で、5分間かけて滴下した。滴下後、室温で5時間攪拌した後、反応混合物に水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を硫化マグネシウムで乾燥し、濃縮後、カラムクロマトにて精製し淡黄色の油状物としてM-10 (6.8 g) を得た。

【0171】

2-4. 中間体M-12の合成

ナトリウムメトキシド (11.3 g, 200 mmol) とイミダゾール (12.3 g, 180 mmol) をDMF (130 ml) に溶解し、次いで、M-11 (36.5 g, 200 mmol) のDMF (50 ml) 溶液を滴下し、1.5時間加熱還流した。DMFを減圧留去後、アセトン (50 ml) を加え、不溶物をろ過し、ろ液を濃縮後、減圧蒸留 (3 mmHg, 160℃) し、M-12 (25 g) を得た。

【0172】

2-5. M-13の合成

上記で得たM-12 (10 g, 46.7 mmol) にパラホルムアルデヒド (75%, 6.0 g, 140 mmol) を加え、160℃で3時間加熱した。反応物をシリカゲルカラムクロマトにて精製し、M-13 (7.4 g) を得た。

【0173】

2-6. M-15の合成

水素化ナトリウム (4.7 g, 18 mmol) をTHF (80 ml) に添加し、窒素雰囲気下、M-14 (4.66 g, 18 mmol) を滴下した。内温を40-50℃に保ち、上記で得たM-13 (3.4 g, 15 mmol) のTHF (10 ml) 溶液を30分間かけて滴下した。3時間加熱還流した後、室温まで冷却し、反応混合物に水 (10 ml) を加え塩化メチレンで抽出した。有機層を硫

酸メグネシウムで乾燥後、濃縮し、シリカゲルカラムクロマトにて精製し、M-15 (4.0 g) を得た。

【0174】

2-7. F-3a の合成

上記で得たM-15 (2.2 g, 5 mmol) とM-10 (2.25, 5 mmol) を酢酸エチル (10 ml) に溶解し、5時間加熱還流した。反応混合物をシリカゲルカラムクロマトにて精製し、目的のF-3a (1.2 g) を得た。

【0175】

2-8. F-3b の合成

F-3a (1.2 g, 2.7 mmol) を塩化メチレン (10 ml) / 水 (10 ml) に溶解し、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  (0.775 g, 2.7 mmol) を加え、攪拌した。塩化メチレン相を分液し、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトにて精製し、F-3b (1.1 g) を無色の油状物として得た。

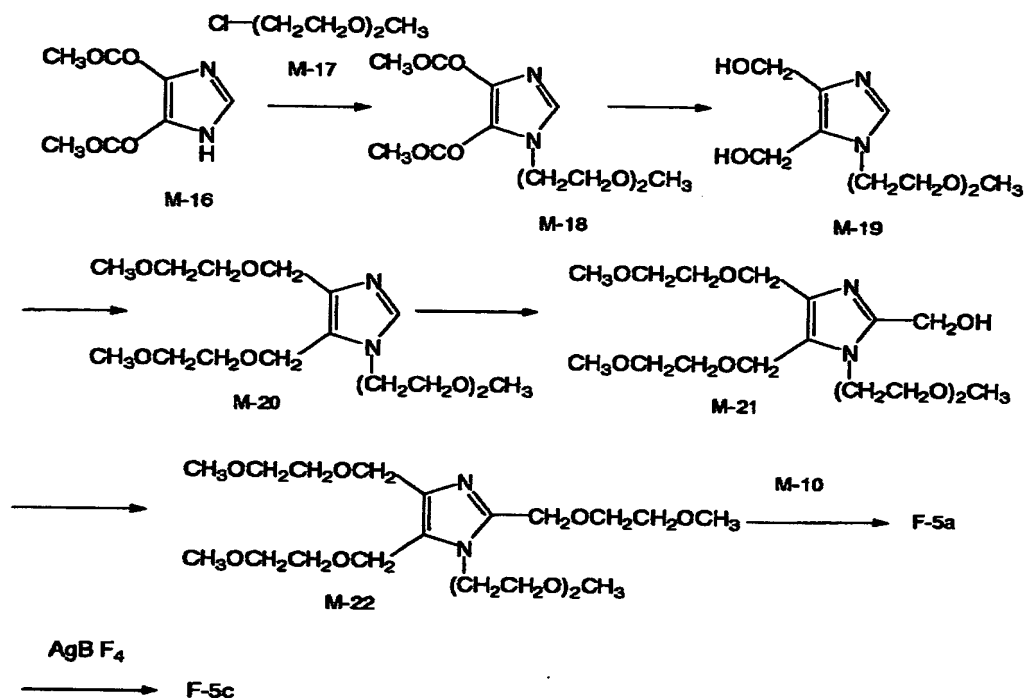
【0176】

3. F-5a、F-5c の合成

【0177】

## 【化20】

(F-5a、5cの合成工程)



## 【0178】

## 3-1. 中間体M-18の合成

ナトリウムメトキシド (3.4 g, 60 mmol) と M-16 (10 g, 54 mmol) を DMF (150 ml) に溶解し、M-17 (8.3 g, 60 mmol) を滴下した。1時間加熱還流後、DMFを減圧留去し、アセトンを加え、不溶物をろ過した。ろ液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトにて精製し、M-18 (4.3 g) を得た。

## 【0179】

## 3-2. M-19の合成

リチウムアルミニウムヒドリド (5.3 g, 140 mmol) を THF (800 ml) に分散し、0℃、窒素下、上記で得た M-18 (43 g, 150 mmol) の THF (20 ml) 溶液を滴下した。0℃で30分間、室温で3時間攪拌した後、反応混合物を氷水に注ぎ、不溶物をろ過した後、塩化メチレンで抽出した。抽出液を硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し、濃縮物をシリカゲルカラムク

ロマトにて精製し、M-19 (7 g) を無色油状物として得た。

【0180】

### 3-3. M-20の合成

2-メトキシヨウ化エタン (32 g, 172 mmol) をTHF (500 ml) に分散し水素化ナトリウム (60%, 6.4 g, 172 mmol) を添加した。窒素雰囲気下、M-19 (16.5 g, 71.7 mmol) のTHF (50 ml) 溶液を滴下し、3時間加熱還流した。室温まで冷却して、水 (60 ml) を加え、THFを留去した後、塩化メチレンで抽出した。抽出液を硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトにて精製し、M-20 (8.3 g) を得た。

【0181】

### 3-4. M-21の合成

上記で得たM-20 (5 g, 14.5 mmol) にパラホルムアルデヒド (75%, 1.3 g, 43.4 mmol) を加え、140℃で5時間加熱した。反応物をシリカゲルカラムクロマトにて精製し、M-21 (2.6 g) を得た。

【0182】

### 3-5. M-22の合成

2-メトキシヨウ化エタン (1.54 g, 8.3 mmol) をTHF (40 ml) に分散し水素化ナトリウム (60%, 0.31 g, 8.4 mmol) を添加した。窒素雰囲気下、M-21 (2.6 g, 6.9 mmol) のTHF (40 ml) 溶液を滴下し、3時間加熱還流した。室温まで冷却して、水 (6 ml) を加え、THFを留去した後、塩化メチレンで抽出した。抽出液を硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトにて精製し、M-22 (1.6 g) を得た。

【0183】

### 3-6. F-5aの合成

上記で得たM-22 (1.0 g, 2.3 mmol) とM-10 (1.03 g, 2.3 mmol) を酢酸エチルに溶解し、6時間加熱還流した。反応液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトにて精製し、目的のF-5a (1.8 g) を淡黄色

油状物として得た。

【0184】

### 3-7. F-5cの合成

F-5a (1.65 g, 2.08 mmol) を水 (10 ml) に溶解し、 $\text{AgBF}_4$  (0.405 g, 2.08 mmol) を加え、30分間攪拌した。不溶物をろ過し、ろ液の水を留去した後、残さをシルカゲルカラムクロマトにて精製し、F-5c (1.51 g) を無色油状物として得た。

【0185】

## 実施例2 光電気化学電池

### 2-1. 二酸化チタン分散液の調製

内側をテフロンコーティングした内容積200mlのステンレス製ベッセルに二酸化チタン (日本アエロジル社 Degussa P-25) 15 g、水45 g、分散剤 (アルドリッチ社製、Triton X-100) 1 g、直径0.5 mm のジルコニアビーズ (ニッカトー社製) 30 g を入れ、サンドグラインダーミル (アイメックス社製) を用いて1500 rpmにて2時間分散した。分散物からジルコニアビーズをろ過して除いた。この場合の二酸化チタンの平均粒径は2.5  $\mu\text{m}$ であった。このときの粒径はMALVERN社製マスターサイザーにて測定したものである。

【0186】

### 2-2. 色素を吸着した $\text{TiO}_2$ 電極 (電極A) の作成

フッ素をドーブした酸化スズをコーティングした導電性ガラス (旭硝子製TCOガラス-Uを20 mm  $\times$  20 mmの大きさに切断加工したもの) の導電面側にガラス棒を用いて上記の分散液を塗布した。この際導電面側の一部 (端から3 mm) に粘着テープを張ってスペーサーとし、粘着テープが両端に来るようにガラスを並べて一度に8枚ずつ塗布した。塗布後、粘着テープを剥離し、室温で1日間風乾した。次に、このガラスを電気炉 (ヤマト科学製マッフル炉FP-32型) に入れ、450  $^{\circ}\text{C}$ にて30分間焼成した。このガラスを取り出し冷却した後、色素R-1のエタノール溶液 ( $3 \times 10^{-4}$  モル/リットル) に3時間浸漬した。色素の染着したガラスを4-tert-ブチルピリジンに15分間浸漬した後、エタノールで

洗浄し自然乾燥させた。このようにして得られる感光層の厚さは $10\mu\text{m}$ であり、半導体微粒子の塗布量は $20\text{g}/\text{m}^2$ とした。なお、導電性ガラスの表面抵抗は約 $30\Omega/\square$ であった。

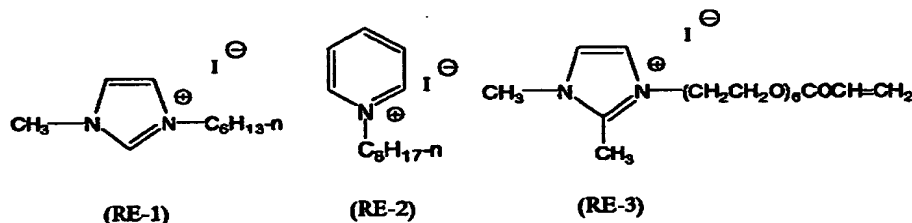
【0187】

### 2-3. 光電気化学電池の作成

上述のようにして作成した色増感された $\text{TiO}_2$ 電極基板( $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ )に、表1に示した本発明の化合物あるいは比較化合物(RE-1)、(RE-2)または(RE-3)を含む組成物のアセトニトリル溶液(アセトニトリルは組成物と同質量)を塗布し、 $60^\circ\text{C}$ 、減圧下で、 $\text{TiO}_2$ 電極に染み込ませながらアセトニトリルを留去した。さらに電解質により表1に示す条件で重合を行った後、これらの電極に、同じ大きさの白金蒸着ガラスを重ね合わせ光電気化学電池(サンプル102~116)を得た(表1、図1)。また、溶媒を用いた電解液(表1のA)は、上記と同じ色素増感された $\text{TiO}_2$ 電極基板( $2\text{cm}\times 2\text{cm}$ )に、その電極と同じ大きさの白金蒸着ガラスと重ね合わせた後、両ガラスの隙間に毛細管現象を利用して電解液を染み込ませ、光電気化学電池(サンプル101)を作製した。

【0188】

【化21】



【0189】

本実施例により、図1に示したとおり、導電性ガラス1(ガラス上に導電剤層2が設けられたもの)、 $\text{TiO}_2$ 電極3、色素層4、電解質5、白金層6およびガラス7が順に積層された光電気化学電池が作成された。

【0190】

【表 1】

表 1 電解質の組成と重合条件

電 解 質	組成 (質量%)	処理	サンプ ル	備考
A	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> I <sup>-</sup> (48)/BCE(50)/I <sub>2</sub> (2)	無し	(101)	比較
B	RE-1(98)/I <sub>2</sub> (2)	無し	(102)	比較
C	RE-2(98)/I <sub>2</sub> (2)	無し	(103)	比較
D	RE-3(95)/I <sub>2</sub> (2)/DMAIB(3)	80°C加熱-1時間	(104)	比較
E	RE-3(95)/I <sub>2</sub> (2)/Irg907(2)/DET(1)	5°C-UV照射-20分	(105)	比較
F	F-1a(95)/I <sub>2</sub> (2)/DMAIB(3)	80°C加熱-1時間	(106)	本発明
G	F-1a(95)/I <sub>2</sub> (2)/Irg907(2)/DET(1)	5°C-UV照射-20分	(107)	本発明
H	F-1a(92)/I <sub>2</sub> (2)/DMAIB(3)/BIS(3)	80°C加熱-1時間	(108)	本発明
I	F-2a(95)/I <sub>2</sub> (2)/DMAIB(3)	80°C加熱-1時間	(109)	本発明
J	F-3a(95)/I <sub>2</sub> (2)/DMAIB(3)	80°C加熱-1時間	(110)	本発明
K	F-4a(95)/I <sub>2</sub> (2)/DMAIB(3)	80°C加熱-1時間	(111)	本発明
L	F-5a(95)/I <sub>2</sub> (2)/DMAIB(3)	80°C加熱-1時間	(112)	本発明
M	F-5a(80)/F-10a(15)/I <sub>2</sub> (2)/DMAIB(3)	80°C加熱-1時間	(113)	本発明
N	F-5a(50)/F-10a(45)/I <sub>2</sub> (2)/DMAIB(3)	80°C加熱-1時間	(114)	本発明
O	F-12a(92)/I <sub>2</sub> (2)/DMAIB(3)/BIS(3)	80°C加熱-1時間	(115)	本発明
P	F-13a(80)/F-14a(15)/I <sub>2</sub> (2)/DMAIB(3)	80°C加熱-1時間	(116)	本発明

BCE (溶媒) : ビスシアノエチルエーテル

DMAIB (熱重合開始剤) : ジメチル 2, 2'-アゾビスイソブチレート

Irg907 (光重合開始剤) : イルガキュア 907 (チバガイギー (株) 製)

DET (増感剤) : ジエチルチオキサントン

BIS (架橋剤) : ビスコート # 335 (大阪有機工業 (株) 製)

【0191】

## 2-4. 光電変換効率の測定

500Wのキセノンランプ (ウシオ製) の光をAM1.5 フィルター (Oriental 社製) およびシャープカットフィルター (Kenko L-41) を通すことに

より紫外線を含まない模擬太陽光を発生させ、この光の強度を $40\text{ mW/cm}^2$ に調整した。

## 【0192】

前述の光電気化学電池の導電性ガラスと白金蒸着ガラスにそれぞれ、ワニ口クリップを接続し、 $60^\circ\text{C}$ にて、模擬太陽光を照射し、発生した電気を電流電圧測定装置（ケースレーSMU238型）にて測定した。これにより求められた光電気化学電池の開放電圧( $V_{oc}$ )、短絡電流密度( $J_{sc}$ )、形状因子(FF) [=最大出力/(開放電圧×短絡電流)]、および変換効率( $\eta$ )と恒温恒湿( $60^\circ\text{C}$ 、 $70\%$  R.H.)下で、720時間経時した後の短絡電流密度の低下率を一括して表2に記載した。

## 【0193】



【表2】

表 2 光電変換性能

サンプル	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF	$\eta$ (%)	Jsc低下率(%) 60℃-湿度70% 720時間後	備考
(101)	3.4	0.42	0.66	2.4	98	比較
(102)	7.2	0.40	0.58	4.1	55	比較
(103)	6.8	0.38	0.57	1.5	63	比較
(104)	4.1	0.50	0.47	2.4	25	比較
(105)	3.9	0.50	0.46	2.2	20	比較
(106)	6.2	0.53	0.53	4.4	11	本発明
(107)	6.0	0.53	0.54	4.3	10	本発明
(108)	5.9	0.52	0.56	4.3	8	本発明
(109)	6.2	0.54	0.57	4.8	13	本発明
(110)	6.4	0.52	0.56	4.7	11	本発明
(111)	6.3	0.54	0.54	4.6	11	本発明
(112)	6.4	0.56	0.54	4.8	12	本発明
(113)	5.7	0.54	0.57	4.4	9	本発明
(114)	5.3	0.53	0.56	3.9	7	本発明
(115)	5.6	0.48	0.53	3.6	15	本発明
(116)	5.2	0.46	0.56	3.3	10	本発明

Jsc : 短絡電流、Voc : 開放電圧、FF : 形状因子、 $\eta$  : 変換効率

## 【0194】

溶媒を用いた比較電解液を用いた光電気化学電池(101)は初期性能が低く、溶媒が揮発するため耐久性が非常に悪い。また、比較化合物の溶融塩RE-1、RE-2を用いた電池(102、103)は比較的良い光電変換能を示すものの、経時での劣化が大きい。溶融塩モノマーRE-3を重合した電解質を用いた光電気化学電池(104、105)では、耐久性が向上しているが、短絡電流密度が不十分である。これに対して、本発明の化合物を用いたときは、短絡電流密

度、変換効率等の初期性能、耐久性ともに優れている。このような効果はいずれの色素を用いた場合にも見られた。

【0195】

### 実施例3 イオン伝導度の測定

本発明の溶融塩モノマーF-1b (103mg) およびLiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (23.4mg) をアセトニトリル溶液 (10ml) に溶解後、アセトニトリルを減圧留去した。この組成物に、DMAIB (重合開始剤) (31mg)、K-1 (架橋剤) (100mg) / 塩化メチレン (10ml) 溶液を1ml加え、塩化メチレンを減圧下留去した。このモノマー組成物を、100μmのテフロンテープをスペーサーとした2枚のITOガラス電極に挟み、減圧下、80℃で1時間加熱した後、80℃から20℃までイオン伝導度を測定した。他のモノマーについても同様の方法でイオン伝導度を測定した。結果を表3に示す。

【0196】

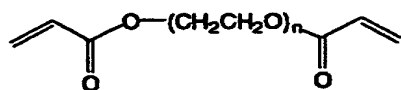
【表3】

表3 イオン伝導度

測定 温度 (℃)	イオン伝導度 (S/cm)			
	1 F-1b	2 F-3b	3 F-4b	4 F-5c
80	6.33E <sup>-4</sup>	1.36E <sup>-3</sup>	6.34E <sup>-4</sup>	3.40E <sup>-4</sup>
70	4.22E <sup>-4</sup>	1.04E <sup>-3</sup>	4.33E <sup>-4</sup>	2.18E <sup>-4</sup>
60	2.68E <sup>-4</sup>	6.96E <sup>-4</sup>	2.70E <sup>-4</sup>	1.36E <sup>-4</sup>
50	1.47E <sup>-4</sup>	4.31E <sup>-4</sup>	1.65E <sup>-4</sup>	7.91E <sup>-5</sup>
40	7.74E <sup>-5</sup>	2.49E <sup>-4</sup>	8.82E <sup>-5</sup>	4.23E <sup>-5</sup>
30	3.69E <sup>-5</sup>	1.36E <sup>-4</sup>	4.39E <sup>-5</sup>	1.92E <sup>-5</sup>
20	1.51E <sup>-5</sup>	6.13E <sup>-5</sup>	2.04E <sup>-5</sup>	8.46E <sup>-6</sup>

【0197】

【化 2 2】



(K-1) 平均  $n=13.2$  の混合物

【0 1 9 8】

表 3 に示すように本発明の溶融塩モノマーを重合した電解質は、高いイオン伝導度を示し、リチウムイオン伝導材料としても有用であることがわかった。

【0 1 9 9】

【発明の効果】

本発明により、実質的に揮発せず、かつ電荷輸送性能に優れた電解質が得られ、これにより、光電変換特性に優れ、経時での特性劣化が少ない光電気化学電池が得られた。さらに、イオン伝導度が高いリチウムイオン伝導材料が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

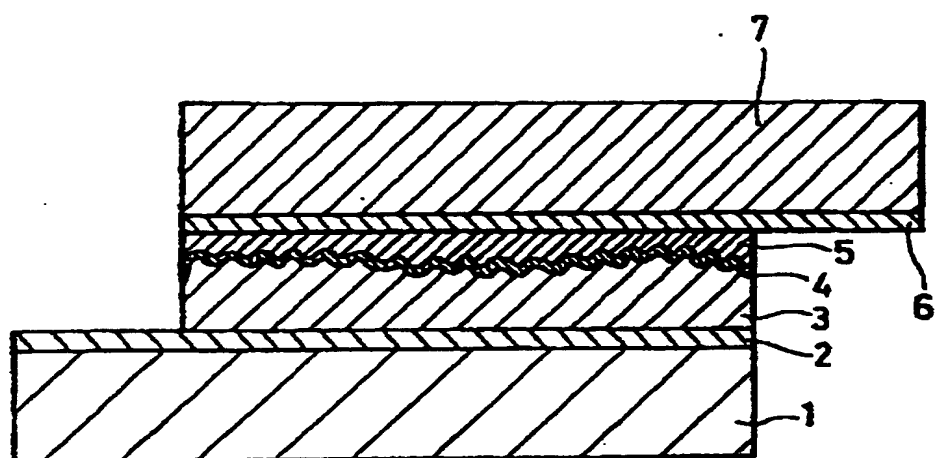
実施例で作成した光電気化学電池の構成を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 導電性ガラス
- 2 導電剤層
- 3  $\text{TiO}_2$  電極
- 4 色素層
- 5 電解質
- 6 白金層
- 7 ガラス

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電荷輸送能に優れた、高分子電解質を提供し、これにより光電変換効率および耐久性に優れた光電気化学電池、及びイオン伝導性に優れた電気化学電池用電解質を提供する。

【解決手段】 好ましくは特定構造の溶融塩モノマーを重合した高分子化合物を含む電解質、該電解質を用いた光電気化学電池、及び該電解質電荷輸送層に含有させた電気化学電池とする。

【選択図】 選択図なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名 富士写真フイルム株式会社